ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

DRITTES UND VIERTES HEFT

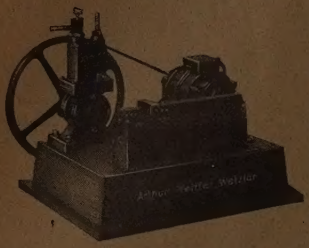
MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor

ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 117 Heft 3 u. 4

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Winterstein, Chr., Die maßanalytische Bestimmung des Titans in seinen Erzen und im Ferrotitan (mit 1 Abbildung) 81

Mahr, C., Maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids 91

Foschini, A. und **Talenti, M.**, Über die Bestimmung des Formaldehyds. I. Mitteilung: Wasserstoffperoxydmethode 94

Raikow, P. N., Weitere Beobachtungen über die Prüfung des Honigs auf Stärkesirup nach der „Essigsäure-Methode" 100

Cocosinschi, Al. St., Reaktionen zur Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn 103

Krokowski, T., Über die Fällung des Zinns aus alkalischer Lösung mit Bromwasser 105

Njegovan, V. und **Marjanović, V.**, Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VI 109

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Qualitative Analyse (C. J. Brockmann. W. Krassnowa. A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele. D. Barkovic und V. Seifert. P. Remy-Gennete. G. I. Barannikow. L. Szebellédy und J. Jónás. L. M. Kuhlberg. R. A. Reed. F. Feigl. L. Fernandes. P. Saccardi und G. Martini. M. H. Evans. J. W. Smith und H. E. Rogers. I. M. Korenman. R. Lang. N. A. Tananajew und S. J. Schnaidermann. L. K. Yanowski und W. A. Hynes. A. A. Benedetti-Pichler) [mit 1 Abbildung] 118

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Kupfer (S. Stepanjan. J. J. Strishewski. W. H. Jackson. S. A. Katz und N. S. Arontschikowa. W. Åström. T. P. Hoar. E. D. Koepping. F. P. Dwyer und R. K. Murphy) 132

Fortsetzung III. Umschlagseite

Die maßanalytische Bestimmung des Titans in seinen Erzen und im Ferrotitan.

Von

Dr. Christoph Winterstein,

Staatshüttenlaboratorium Hamburg.

[Eingegangen am 5. Mai 1939.]

Die Grundlage für alle Methoden zur maßanalytischen Bestimmung des Titans bildet die Beobachtung, daß sich die Salze des vierwertigen Elementes durch nascierenden Wasserstoff verhältnismäßig leicht zu dreiwertigen Verbindungen reduzieren lassen. Diese können dann durch geeignete Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Ferrisalze oder Methylenblau, wieder leicht in die vierwertige Form zurückgeführt werden. Aus der verbrauchten Menge des Oxydationsmittels läßt sich somit der gesuchte Titangehalt errechnen.

Bei den meisten bisher bekannt gewordenen Methoden wird die Reduktion durch Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt. So wird z. B. nach der von E. Knecht und Eva Hibbert[1]) stammenden, von B. Neumann und R. K. Murphi[2]) weiter ausgebildeten Methylenblaumethode die stark salzsaure Titanlösung etwa 20 Min. lang im bedeckten Becherglas mit Zinkstaub und Zinkgranalien reduziert. Danach wird rasch in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Erlenmeyerkolben filtriert und in diesem noch etwa 10 Min. durch einen blanken Zinkstab unter Erhitzen nachreduziert. An Stelle von Zink verwendet F. W. Hinrichsen[3]) eine 50%ige Zinkmagnesiumlegierung, A. M. Morley und J. K. Wood[4]) nehmen Aluminiumfolie als Reduktionsmittel. Andere Autoren, z. B. C. van Brunt[5]), P. W. und E. B. Shimer[6]), W. D. Treadwell[7]), G. E. F. Lundell und H. B. Knowles[8]) nehmen die Reduktion im Reduktor nach C. Jones vor, der mit amalgamiertem Zink, bei Treadwell mit elektrolytisch hergestelltem Cadmiumpulver beschickt ist.

---

[1]) Eva Hibbert, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 189 (1909); vgl. auch diese Ztschrft. **43**, 625 (1904). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 613 (1913); vgl. diese Ztschrft. **54**, 608 (1915). — [3]) Chem. Ztg. **31**, 738 (1907); vgl. diese Ztschrft. **47**, 430 (1908). — [4]) Journ. Chem. Soc. London **125**, 518 (1924); vgl. diese Ztschrft. **65**, 199 (1924/25). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 1426 (1914); vgl. diese Ztschrft. **65**, 193 (1924/25). — [6]) Journ. Soc. chem. Ind. **31**, 955 (1912); vgl. diese Ztschrft. **54**, 612 (1915). — [7]) Helv. Chimica Acta **4**, 551 (1921); vgl. diese Ztschrft. **65**, 195 (1924/25). — [8]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 2620 (1923); vgl. diese Ztschrft. **65**, 198 (1924/25).

Als Oxydationsmittel verwenden manche Autoren die Kaliumpermanganatlösung unmittelbar. Andere wieder lassen die reduzierte Titanlösung zunächst in eine im Überschuß vorhandene Ferrisulfatlösung einfließen, wie dies schon D. L. Randall[1]) für die Molybdäntitration empfohlen hat, und titrieren dann das bei der Umsetzung entstandene zweiwertige Eisen mit Permanganat. Voraussetzung ist aber bei der Titration mit Kaliumpermanganat, daß die zu untersuchende Titanlösung kein Eisen enthält, da dieses ja quantitativ mittitriert wird. Diese Voraussetzung ist aber praktisch nur in den seltensten Fällen gegeben. Man ist daher gezwungen, entweder das Eisen vorher nach irgendwelchen sehr zeitraubenden und nicht immer einwandfreien gewichtsanalytischen Methoden zu entfernen oder aber das Titan durch Differenzbestimmung zu ermitteln. Diesen Übelstand vermeidet man, wenn man mit Ferrisalz- oder Methylenblaulösung titriert, denn diese beiden Oxydationsmittel sind gegen zweiwertiges Eisen indifferent. E. Knecht[2]) hat das Titan sowohl mit eingestellter Eisenalaunlösung und Rhodankalium als Indikator als auch mit Methylenblau titriert. Er fand weiterhin auch, daß sich an Stelle des Rhodansalzes ein kleiner Zusatz von Methylenblau sehr gut als Indikator bei der Titration mit Ferrisalz verwenden läßt. Hinrichsen[3]), sowie T. R. Ball und G. Mc P. Smith[4]) verwendeten statt des Ferrisulfates oder Ferriammoniumsulfates mit gleich gutem Erfolg eine Ferrichloridlösung.

Als wir vor kurzem Veranlassung hatten, in einer Reihe von Titanerzen die gewichtsanalytisch gefundenen Gehalte maßanalytisch nachzuprüfen, entschieden wir uns nach einigen kurzen Vorversuchen für die Titration mit Eisenchlorid und Rhodankalium als Indikator. Maßgebend für diese Entscheidung war, daß bei unseren Versuchen über die Reduktion des Titans mit Zinkamalgam eine kalte, stark salzsaure Trichloridlösung mit wechselndem Eisengehalt von etwa 200 *ccm* vorlag, die sich so unmittelbar titrieren ließ. Für die Titration mit Methylenblau hätte die ja bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sehr unbeständige Lösung erst noch erhitzt werden müssen. Weiterhin aber waren für die Ablehnung von Methylenblau als Titriermittel noch folgende Gesichtspunkte maßgebend. Der käufliche Farbstoff ist kein reines Produkt; er enthält vielmehr schwankende Mengen von Methylenblau, und zwar durchschnittlich etwa 80%. Es ist daher nicht möglich, durch unmittelbares Abwägen eine Normallösung herzustellen. Man muß also jede neu angesetzte Lösung erst wieder auf eine Titanlösung von genau bekanntem Gehalt einstellen. Dazu kommt, daß eine frisch bereitete

[1]) Americ. Journ. Science (4) **24**, 313 (1907); vgl. auch diese Ztschrft. **75**, 461 (1928). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 734 (1913); vgl. diese Ztschrft. **54**, 611 (1915). — [3]) a. a. O. — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 1838 (1914); vgl. diese Ztschrft. **65**, 194 (1924/25).

Farbstofflösung erst nach längerem Stehenlassen titerbeständig wird. Außerdem hat das Methylenblau noch den Nachteil, daß man nur Lösungen mit höchstens 8 *g* im Liter, d. i. 1 *ccm* = 0,002 *g* TiO_2, verwenden kann, da stärkere Lösungen infolge der tintenartigen Färbung ein genaues Ablesen an der Bürette unmöglich machen. Demgegenüber liegen die Verhältnisse bei der Titration mit einer salzsauren Eisenchloridlösung ganz wesentlich einfacher und günstiger, da man durch Abwägen jederzeit eine Lösung von genau bekanntem Eisengehalt und somit auch Wirkungswert herstellen kann. Wir gingen von dem „Eisenoxyd nach L. Brandt[1])" (E. Merck) aus. Von dem bei 120° getrockneten Präparat wurden 4,9962 *g* in Salzsäure gelöst; die Lösung wurde zu 1000 *ccm* aufgefüllt. 1 *ccm* dieser Eisenchloridlösung entspricht also theoretisch 0,0050 *g* TiO_2 bzw. 0,00299 *g* Ti. Als Indikator verwendeten wir eine 20%ige Rhodankaliumlösung, von der für jede Bestimmung 10 *ccm* (= 2 *g* KCNS) zugegeben wurden. Die Titration wurde, wie erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Selbstverständlich muß man für dauernden Luftabschluß Sorge tragen. Wir erreichten dies dadurch, daß wir zu der stark salzsauren Titantrichloridlösung im 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben ein etwa bohnengroßes Stück reinsten Marmors gaben. Die bei dessen Auflösung entwickelte Kohlensäuremenge genügt vollkommen, die atmosphärische Luft abzuhalten. Selbstverständlich kann man auch durch Einleiten von Kohlendioxyd für den notwendigen Luftabschluß sorgen. Anfangs kann man sehr flott titrieren, gegen das Ende zu muß man aber die Lösung langsamer zufließen lassen. Zuletzt gibt man erst nach völliger Entfärbung einen weiteren Tropfen der Eisenchloridlösung zu. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die durch das Eisenrhodanid hervorgerufene Rotfärbung mehrere Minuten unverändert bestehen bleibt. Die Titration gibt außerordentlich gut übereinstimmende Werte.

Wie schon weiter oben angedeutet ist, wollten wir die Reduktion des Titans nicht nach den eingangs angeführten Verfahren durchführen, da sie uns zum Teil nicht einwandfrei, zu unbequem oder zu zeitraubend erschienen. Wir wählten das zuerst von T. Nakazono[2]) für die chemische Analyse angewendete flüssige Zinkamalgam als Reduktionsmittel und den von ihm ausgebildeten einfachen und sehr zweckmäßigen Reduktionsapparat. Nakazono hat damit maßanalytische Bestimmungen von Eisen, Molybdän, Vanadin, Uran und Titan in schwefelsaurer Lösung durchgeführt und gute Werte erhalten. Er reduzierte die Verbindungen dieser Elemente durch Zinkamalgam und titrierte die Reduktionsprodukte unmittelbar im Reduktor mit Kaliumpermanganat. K. Someya[3]) dehnte

[1]) Siehe O. Goeke, diese Ztschrft. **94**, 232 (1933). — [2]) Journ. Jap. Chem. Soc. **42**, 526, 751 (1921); vgl. diese Ztschrft. **66**, 281 (1925). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **138**, 291 (1924); **152**, 368 (1926); vgl. diese Ztschrft. **66**, 281 (1925); **71**, 75 (1927).

seine Untersuchungen über Reduktionen mit Zink-, Blei- und Wismutamalgam wohl als erster auch auf salzsaure Lösungen aus und führte auch schon Differenztitrationen von Eisen und Titan in schwefelsaurer Lösung durch, indem er eine Abmessung mit Eisenalaun und eine mit Permanganat titrierte. Durch eine Arbeit von V. Schwarz[1]) „Eine neue volumetrische Niobbestimmung bei Gegenwart von Tantal" wurden wir vor Jahren auf diese Arbeiten japanischer Autoren aufmerksam. Wir haben damals die Angaben von V. Schwarz nachgeprüft, konnten seine Befunde jedoch keineswegs bestätigen, wenn wir auch durchschnittlich etwas bessere Werte erzielten als J. A. Tschernichow und M. P. Karssajevskaja[2]), die die Angaben von V. Schwarz ebenfalls nachgeprüft hatten. Auf die mutmaßlichen Gründe, warum die Reduktion mit Zinkamalgam und damit die volumetrische Bestimmung des Niobs nicht zum Ziel geführt hat, werden wir weiter unten auf Grund der beim Titan gewonnenen Erfahrungen noch zurückkommen. Im Verlauf dieser Arbeiten haben wir seinerzeit auch Molybdän mit Zinkamalgam reduziert und das Reduktionsprodukt nach Zugabe von Eisenammoniumsulfatlösung und Phosphorsäure mit Kaliumpermanganat titriert. Die Versuche wurden auch auf die Bestimmung des Molybdäns in seinen Erzen und im Ferromolybdän ausgedehnt. Die erzielten Werte waren als sehr gut anzusprechen.

Nach den Angaben Nakazonos, Someyas und anderer japanischer Autoren sowie auf Grund unserer eigenen Erfahrungen mit Molybdän war zu erwarten, daß auch die Reduktion des Titans mit Zinkamalgam schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten glatt und vollständig vor sich gehen würde und daß sich dieses Verfahren in Verbindung mit der Eisenchloridtitration zu einer raschen und einwandfreien Bestimmungsmethode für alle Titanerze und für Ferrotitan ausbauen lassen würde.

Der Aufschluß der Titanerze (Einwage 0,625 *g*) erfolgte durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat im Quarzglastiegel. Der Schmelzkuchen wurde sodann in Wasser und reichlich Salzsäure unter Erwärmen auf einem Wasserbade gelöst. Verblieb ein unaufgeschlossener Rückstand, der unter Umständen noch Titan enthalten konnte, so wurde er abfiltriert, die Kieselsäure durch Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure entfernt und der Abrauchrückstand erneut mit Pyrosulfat geschmolzen. Nach der Vereinigung beider Schmelzlösungen wurden Titan und Eisen mit Natronlauge gefällt[3]). Der abfiltrierte und mit warmem Wasser aus-

[1]) Angew. Chem. **46**, 552 (1933); vgl. diese Ztschrft. **99**, 227 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **99**, 398 (1934). — [3]) Nicht zugegen sein dürfen: As, Sb, Sn, V, Mo, W, Cr, U und Nb. Soweit diese Elemente nicht durch die Natronlaugefällung vom Titan getrennt werden, müssen sie nach den üblichen Methoden der Gewichtsanalyse entfernt werden. Sind keine die Bestimmung störenden Elemente anwesend, kann man natürlich auch mit Ammoniak fällen.

gewaschene Niederschlag wurde nun vom Filter ins Becherglas zurückgebracht und in 60 *ccm* Salzsäure (D 1,12) gelöst. Die klare salzsaure Lösung wurde alsdann im Meßkolben zu 250 *ccm* aufgefüllt.

Vom Ferrotitan wurde 1 *g* in einer größeren Platinschale mit verd. Salpetersäure unter vorsichtiger Zugabe von etwas Flußsäure gelöst. Danach wurden etwa 40 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zugegeben. Die Lösung wurde sodann bis zum starken Rauchen der Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der Schaleninhalt in ein Becherglas übergespült und durch Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Ein etwaiger Rückstand wurde abfiltriert und mit wenig Pyrosulfat im Quarztiegel aufgeschlossen. Die Weiterbehandlung war die gleiche wie beim Erz, d. h. Titan und Eisen wurden mit Natronlauge[1]) gefällt und die salzsaure Lösung des Niederschlages zu 250 *ccm* aufgefüllt.

Muß eine Titanlösung aus irgend einem Grunde eingeengt werden, so erfolgt dies am besten auf einem Wasserbad. Bei unseren Arbeiten war es nämlich vorgekommen, daß eine Lösung beim Einengen auf dem kleingestellten Bunsenbrenner trotz der Anwesenheit reichlicher Mengen von Salzsäure trübe geworden war und daß sich schließlich ein feiner weißer Niederschlag abgesetzt hatte. Dieser wurde durch ein dichtes Filter abfiltriert und die dem Augenschein nach ganz klare Lösung zu 250 *ccm* aufgefüllt. Zwei Abmessungen von je 100 *ccm* wurden sodann mit Zinkamalgam reduziert und mit Eisenchlorid titriert. Hierbei ergab sich folgendes Bild:

Verbraucht wurden für die 1. Abmessung: 47,85 *ccm* Eisenchlorid-Lösung, für die 2. Abmessung: 48,45 *ccm* Eisenchlorid-Lösung. Unter Berücksichtigung der Menge des Niederschlages mußte aber ein Eisenchloridverbrauch von 49,55 *ccm* erwartet werden. Die titrierten Werte waren also nicht nur zu tief, sondern sie zeigten auch innerhalb gleicher Abmessungen erhebliche Schwankungen, wie sie sonst nie auftraten. Diese Beobachtung steht in vollstem Einklang mit der schon von anderen Autoren gemachten Erfahrung, daß für die Reduktion alles Titan in Ionenform vorliegen muß, weil, wie z. B. auch O. Bauer und E. Deiß[2]) schreiben, nichtionisierte Titanverbindungen nicht reduziert werden. Hydrolytische Spaltung kann aber auch dann schon eingetreten sein, wenn noch keine Trübung sichtbar ist (kolloide Lösung). Diesen Gefahrenpunkt umgeht man am besten, indem man in stark saurer Lösung arbeitet und jegliches stärkere und längere Erhitzen vermeidet. Gegenüber dem

[1]) Nicht zugegen sein dürfen: As, Sb, Sn, V, Mo, W, Cr, U und Nb. Soweit diese Elemente nicht durch die Natronlaugefällung vom Titan getrennt werden, müssen sie nach den üblichen Methoden der Gewichtsanalyse entfernt werden, Sind keine die Bestimmung störenden Elemente anwesend, kann man natürlich auch mit Ammoniak fällen. — [2]) Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 254 (1922).

Jonesreduktor hat daher die Reduktion mit Zinkamalgam erstens den Vorzug, daß man mit wesentlich stärker sauren Lösungen arbeiten kann und zweitens, daß die Reduktion ohne Wärmeaufwand oder auch von selbst eintretende Wärmeentwicklung vor sich geht.

Es sei an dieser Stelle gestattet, nochmals kurz auf die beim Niob obwaltenden Verhältnisse zurückzukommen. Bei den nach den Angaben von V. Schwarz[1]) seinerzeit durchgeführten Versuchen ergab sich das gleiche Bild wie bei dem eben beschriebenen Versuch mit Titan. Die gefundenen Werte waren sämtlich zu niedrig (im besten Falle wurden etwa 90% der angewendeten Niobmenge titrimetrisch erfaßt) und zeigten auch untereinander starke Schwankungen. Da Niob bekanntlich in weit höherem Maße als Titan zur Bildung kolloider Lösungen neigt, ist die Vermutung naheliegend, daß das Scheitern aller bisherigen Versuche, zu einer einwandfreien maßanalytischen Bestimmungsmethode für dieses Element zu kommen, auf die Unmöglichkeit zurückzuführen ist, eine praktisch vollkommene Ionenlösung herzustellen. Zu ähnlicher Vermutung war übrigens auch schon W. D. Treadwell[2]) gekommen, der gemeinsam mit A. Freuler und A. Weber Versuche zur titrimetrischen Bestimmung des Niobs in einem mit Cadmium beschickten Jonesreduktor durchgeführt hatte.

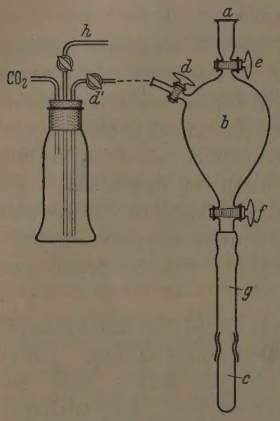


Abb. 14.

Der in Abb. 14 dargestellte Reduktor[3]) nach Nakazono-Someya ist ein Scheidetrichter (b) von 180—200 *ccm* Inhalt, auf dem ein kleiner offener Trichter (a) von etwa 15 *ccm* Fassungsvermögen sitzt. Der erstere hat ein seitliches Gaseinlaßrohr mit Hahn (d). Das untere, etwa 5 *cm* lange Ausflußrohr ist durch einen Gummischlauch von etwa 10 *cm* Länge (g) mit einem zylindrischen Glasgefäß (c) verbunden (Inhalt 25 *ccm*, Länge 13 *cm*). Das einer Stahlflasche entnommene Kohlendioxyd streicht zunächst durch eine mit wenig Wasser beschickte Waschflasche, dann tritt es in eine leere Waschflasche ein, die einen dreifach durchbohrten Stopfen trägt und die zweckmäßig durch eine Stativklammer festgehalten wird. Glasrohr d' ist durch einen dünnen, etwa 60 *cm* langen Gummischlauch mit dem Einlaßrohr d des Reduktors verbunden. Glas-

[1]) a. a. O. — [2]) Helv. Chimica Acta 5, 806, 811 (1922). — [3]) Zu beziehen durch die Firma E. Schatt-Wachler, Hamburg 36. Preis etwa 13.— RM., mit Waschflasche 18.— RM.

rohr h führt über einen etwa gleichlangen Schlauch zum Einleitungsröhrchen des Titrierkolbens (500 *ccm*-Erlenmeyerkolben, mit etwa 20 *ccm* Salzsäure beschickt). Vor Beginn der Reduktion füllt man zunächst das Gefäß c und den Schlauch g bis über f mit ausgekochtem kalten Wasser, indem man dieses durch abwechselndes Zusammenpressen und Wiederloslassen des Schlauches g von b nach c fließen läßt. Es ist natürlich besonders darauf zu achten, daß alle Luftblasen entfernt werden. Sodann schließt man den Hahn f, pipettiert 100 *ccm* der salzsauren Titanlösung ab und läßt sie bei offenen Hähnen d, d′ und h durch a in den Scheidetrichter b fließen. Nachdem man dann auf dem gleichen Wege noch etwa 200 *g* flüssiges Zinkamalgam zugegeben hat, spült man den Trichter a gut mit heißem Wasser nach (Achtung auf versprühte Amalgamkügelchen!) und leitet nun bei geschlossenem Hahn h einige Minuten lang Kohlendioxyd durch die ganze Apparatur. Nun schließt man die Hähne e und d, öffnet gleichzeitig Hahn h, nimmt den in einem Stativring hängenden Reduktor vom Stativ und schüttelt den Inhalt 5—6 Min. kräftig durch. Den entstehenden schwachen Überdruck kann man von Zeit zu Zeit durch kurzes Öffnen des Hahnes d ablassen. Zweckmäßig hält man dabei den Reduktor so, daß Rohr d senkrecht nach oben zeigt. Danach bringt man den Reduktor in den Stativring zurück, öffnet vorsichtig Hahn f und läßt das Amalgam durch abwechselndes Zusammendrücken und Wiederloslassen des Schlauches g nach c fließen. Durch das gleichzeitig in umgekehrter Richtung strömende Wasser wird das Amalgam von anhaftender Titanlösung gereinigt. Nach erfolgter Scheidung nimmt man Gefäß c mit Schlauch g ab und stellt den mittlerweile mit Kohlendioxyd gefüllten Erlenmeyerkolben so unter den Reduktor, daß das Ausflußrohr möglichst weit in den Kolben hineinragt. Nun öffnet man die Hähne f und d, verstärkt den Kohlendioxydstrom ein wenig und läßt die reduzierte Titanlösung ausfließen. Sodann füllt man den Trichter a 2—3mal mit ausgekochtem kalten Wasser und läßt dieses unter Drehen und Neigen des Apparates an den Wandungen des Scheidetrichters herablaufen. Zuletzt nimmt man den Schlauch bei d ab (Hahn d′ schließen!) und spült auch das Gaseinlaßrohr mit Wasser durch. Nun gibt man ein Stückchen Marmor und 10 *ccm* Rhodankaliumlösung zu, entfernt das Einleitungsrohr und titriert sogleich mit der Eisenchloridlösung.

Herstellung des Zinkamalgams: 4 *g* reinstes Zink (am besten in Folienform) werden in einem kleinen Kölbchen mit 200 *g* Quecksilber, etwas Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt. Nach erfolgter Amalgambildung dekantiert man mehrmals mit heißem Wasser. Falls nötig, befreit man das flüssige Amalgam mittels eines Scheidetrichters von festen oder halbfesten Anteilen, die man für sich aufbewahrt und nach Bedarf dem nach mehrmaligem Gebrauch an Zink verarmten flüssigen Amalgam wieder zusetzen kann. Das Zink-

amalgam ist unter ganz schwach schwefelsaurem Wasser beliebig lange haltbar.

Zur Herstellung der Eisenchloridlösung gingen wir, wie schon ausgeführt, von dem „Eisenoxyd nach L. Brandt" aus. 4,9962 *g* dieses Oxyds wurden in Salzsäure gelöst; die Lösung wurde zu 1000 *ccm* aufgefüllt. Durch das Abwägen einer bestimmten Menge Eisenoxyd erübrigt sich jedoch keineswegs das Einstellen der Lösung auf eine Titanlösung von bekanntem Gehalt und unter den bei der Probe gegebenen Bedingungen. Im Gegensatz zum Methylenblau, bei dem jede frisch angesetzte Lösung erst wieder von neuem eingestellt werden muß, genügt aber bei der Eisenchloridlösung eine einmalige Ermittlung des praktischen Titers, da man ja die Eisenlösung jederzeit leicht wieder in der gewünschten Stärke herstellen kann. Wir gingen für die Titerstellung vom Titankaliumfluorid (reinst, Schering-Kahlbaum) aus. Durch mehrmaliges Abrauchen mit Schwefelsäure in einer Platinschale wurde zunächst das Fluorid zerstört. Die so erhaltene Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und das Titan mit Ammoniak doppelt gefällt. Der Niederschlag wurde jedesmal gut mit heißem, Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Verglühen wurde das Oxyd in der Achatschale pulverisiert und anschließend längere Zeit bei 1200° im elektrischen Ofen geglüht. Mit dem so erhaltenen Titandioxyd wurde der Titer der Eisenchloridlösung gestellt.

Angew. 0,625 *g* TiO_2	Abmessung 0,25 *g*	Verbraucht: 49,65 *ccm*	Eisenchlorid-Lösung
	„ „ „	„ 49,70 „	„
	„ „ „	„ 49,70 „	„
	„ „ „	„ 49,75 „	„
		Mittelwert: 49,70 *ccm*	

Daraus berechnet sich also als praktischer Titer:

1 *ccm* der Eisenchloridlösung entspricht: 0,005030 *g* TiO_2
= 0,003016 *g* Ti.

Es war nun noch die Frage zu klären, ob die Anwesenheit größerer Mengen von Eisen, wie sie im Ilmenit oder im Ferrotitan vorliegen, den Titer beeinflußt. Zu diesem Zweck wurden zu einer Titanlösung von bekanntem Gehalt wechselnde Mengen einer Eisensalzlösung zugesetzt. Angewendet wurden je 100 *ccm* der Titanlösung.

Zugegeben *g* Eisen	Verbraucht Eisenchlorid-Lösung
—	45,80 *ccm*
—	45,80 „
—	45,75 „
0,5	45,75 „
0,75	45,80 „
1,0	45,75 „

Diese Versuche zeigen, daß selbst die Anwesenheit großer Eisenmengen keinen Einfluß auf den Titer hat.

In der folgenden Tabelle sind einige Beleganalysen für Titanerze und Ferrotitan wiedergegeben.

	Probegut	Einwage *g*	Abmessung *g*	Verbraucht $FeCl_3$-Lösung *ccm*	Gefunden % TiO_2	Gewichtsanalytisch gefunden % TiO_2	Bemerkung
1.	Rutil . . .	0,625	0,25	45,80	92,15	92,6	Das Erz enthielt 1,0% ZrO_2
			0,25	45,80	92,15		
2.	Rutil . . .	„	„	44,45	89,43	89,4	
			„	44,40	89,33		
3.	Rutil . . .	„	„	47,40	95,37	95,6	
			„	47,35	95,27		
4.	Rutil . . .	„	„	47,15	94,87	95,4	
			„	47,15			
5.	Ilmenit . .	„	„	27,00	54,33	54,7	
			„	27,05	54,43		
6.	Ilmenit . .	„	„	24,90	50,10	50,3	Das Erz enthielt 1,8% Ta_2O_5(Nb_2O_5) 0,14% As 0,23% P_2O_5
			„	24,95	50,20		
					% Ti		
7.	Ferrotitan	1,0	0,4	40,75	30,72	—	
			0,4	40,80	30,76		
					% Ti		
8.	Ferrotitan	„	„	50,25	37,88	—	
			„	50,30	37,92		

Die angeführten Analysen zeigen zum Teil eine gute Übereinstimmung zwischen dem maßanalytischen und dem gewichtsanalytischen Befund. Im allgemeinen ergaben sich jedoch gewichtsanalytisch (Fällung des Titans mit Kupferron nach Abscheidung des Eisens aus weinsäurehaltiger Lösung) etwas höhere Werte. Diese Mehrbefunde sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der äußerst voluminöse und zur Verharzung neigende Kupferronniederschlag leicht Verunreinigungen einschließt, die sich auch durch sorgfältiges Auswaschen mit 10%iger Salzsäure nicht entfernen lassen. Eine Reinigung des ausgewogenen Oxyds ist leider wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren nicht ohne weiteres möglich. Wir haben die Richtigkeit unserer Vermutung durch folgenden Blindversuch bestätigt gefunden. Eine mit Schwefelsäure versetzte reine Weinsäurelösung wurde ammoniakalisch gemacht und mit 30 *ccm* Schwefelammonium versetzt. Danach wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung gekocht, bis sich der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt hatte. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefel wurde die Lösung mit

so viel Schwefelsäure versetzt, daß sie 10% davon enthielt. Danach wurden in der Kälte 100 *ccm* einer 6%igen Kupferronlösung zugegeben. Die entstandene weiße Fällung wurde abfiltriert und mit Salzsäure ausgewaschen. Der vorsichtig getrocknete Niederschlag wurde verglüht und der Tiegelinhalt längere Zeit vor dem Gebläse geglüht. Es ergab sich ein glühbeständiger Rückstand von 1,5 *mg*. Auf die für die Kupferronfällung übliche Einwage von 0,4 *g* bezogen, bedeutet dies ein Mehr von 0,37%. Außerdem fanden wir, daß das bei 1200° geglühte Titandioxyd mitunter noch etwas SO_3 enthält. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Verbrennen im elektrischen Ofen bei 1400° mit Zuschlag und Auffangen des Schwefels in einer neutralen Silbernitratlösung nach dem Verfahren von K. Swoboda[1]), das wir schon häufig für die Bestimmung kleinster Schwefelmengen in Ferrolegierungen und auch in Erzen usw. mit bestem Erfolg angewendet hatten. Wenn es sich auch meist nur um hundertstel Prozente SO_3 handelte, so ist durch diese Versuche doch gezeigt worden, daß die Kupferronfällung kein ganz reines Titandioxyd ergibt. Blindversuch und Schwefelbestimmung geben also zusammen eine hinreichende Erklärung für die gewichtsanalytisch gefundenen höheren Werte.

Arbeitsvorschrift.

Von Titanerzen werden 0,625 *g* im Quarztiegel mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser und reichlich Salzsäure gelöst, ein etwaiger Rückstand abfiltriert und mit Fluß- und Schwefelsäure behandelt. Den Abrauchrückstand schließt man sodann erneut mit Pyrosulfat auf und gibt den Schmelzkuchen zur Hauptlösung. Nun fällt man mit Natronlauge[2]), filtriert die Hydroxyde ab und löst sie in etwa 60 *ccm* Salzsäure (D 1,12). Die klare salzsaure Lösung füllt man zu 250 *ccm* auf.

Vom Ferrotitan löst man 1 *g* in einer Platinschale vorsichtig mit Salpetersäure und Flußsäure. Danach gibt man etwa 40 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu und dampft im Luftbad ein bis zum Rauchen. Nach dem Aufnehmen mit Wasser filtriert man vom Ungelösten ab und schließt diesen Rückstand mit Pyrosulfat auf. Die salzsaure Lösung der Schmelze vereinigt man mit der Hauptlösung. Nun fällt man mit Natronlauge[2]), filtriert die Hydroxyde ab, löst sie in etwa 60 *ccm* Salzsäure (D 1,12) und füllt die Lösung zu 250 *ccm* auf.

Je 100 *ccm* der salzsauren Titanlösung, entsprechend 0,25 bzw. 0,4 *g* Einwage, werden in den Reduktor gebracht und durch 5—6 Min. langes kräftiges Schütteln mit etwa 200 *g* flüssigem Zinkamalgam reduziert. Nachdem man das Amalgam von der reduzierten Titanlösung geschieden hat, entfernt man das Ansatzgefäß und läßt die violette Lösung in einen

[1]) Diese Ztschrft. **77**, 269 (1929). — [2]) Siehe Fußnote [1]) Seite 85.

mit Kohlendioxyd gefüllten 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben fließen, in dem dann sogleich mit Eisenchloridlösung und Rhodankalium als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung titriert wird.

Zusammenfassung.

Nach einem kurzen Überblick über die maßanalytischen Bestimmungsmethoden des Titans wird ein volumetrisches Verfahren beschrieben, bei dem die Reduktion mit flüssigem Zinkamalgam in einem besonderen Reduktor vorgenommen wird und die Titration des Trichlorids in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid und Rhodansalz als Indikator erfolgt. Die Methode ist rasch ausführbar und gibt ausgezeichnete Werte.

Ferner wird kurz über Fehlermöglichkeiten bei der gewichtsanalytischen Titanbestimmung mit Kupferron berichtet und weiterhin auch über Versuche, Niob nach ähnlichem Verfahren titrimetrisch zu bestimmen. Auf Grund der beim Titan gesammelten Erfahrungen wird vermutet, daß die Ursache für das Scheitern aller seitherigen Versuche, zu einer einwandfreien volumetrischen Niobbestimmung zu gelangen, in der Bildung kolloider Lösungen zu suchen ist, die sich nur unvollkommen reduzieren lassen.

Maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids.

Von

C. Mahr.

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

[Eingegangen am 8. Mai 1939.]

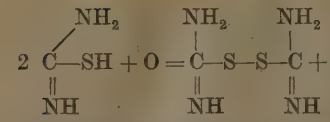
Für die Bestimmung des Thiocarbamids wurde bisher meist die Einwirkung starker Oxydationsmittel herangezogen, die nach der Gleichung:

$$CS(NH_2)_2 + 4\,O = CO(NH_2)_2 + SO_3 \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

zu Harnstoff und Sulfat führt. Während R. Cuthill und C. Atkins[1]) u. a. die Einwirkung von Chromat, Cer^{IV}-sulfat und Hypojodit untersuchten, veröffentlichten L. Szebellédy und W. Madis[2]) eine auf derselben Umsetzung beruhende Methode zur Bestimmung des Thiocarbamids mittels Bromatlösung. Da diese vollständige Oxydation des Thiocarbamids aber erst in der Wärme genügend rasch und teilweise sogar erst nach längerem Kochen zu Ende verläuft, so kommen diese Verfahren zwar für die Bestimmung der Verbindung selbst in Frage, nicht aber für die beabsichtigte umgekehrte Anwendung des Thiocarbamids als Reduktionsmittel zur maßanalytischen Bestimmung oxydierender Stoffe[3]). Hierzu mußte auf die rasch verlaufende Reaktion:

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 5 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **114**, 253 (1938). — [3]) C. Mahr und Hertha Ohle, Angew. Chem. **52**, 238 (1939).



(in abgekürzter Schreibweise: $2\,{-}SH + O = {-}S{-}S{-} + H_2O$) . . . . . (2)

zurückgegriffen werden. Schon E. A. Werner[1]) hatte versucht, diese Oxydation zum Disulfid für die maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids zu benutzen. Die Ergebnisse waren vor allem deshalb nicht ganz befriedigend, weil sich gegen Ende der Titration bereits das Gleichgewicht

$$2\,{-}SH + J_2 \rightleftarrows {-}S{-}S{-} + 2\,HJ \quad . . . . . (3)$$

bemerkbar macht und dadurch der Endpunkt unscharf wird. Nähere Untersuchungen über die Oxydation des Sulfocarbamids führten nun zu einer neuen und einfachen Methode zur Bestimmung dieses Stoffes, über die im folgenden berichtet werden soll.

Versetzt man eine saure Thiocarbamidlösung mit Bromid-Bromat, so wird der Thioharnstoff sehr schnell zum Disulfid oxydiert; daneben beginnt aber auch schon die weitergehende Oxydation nach Gleichung (1), so daß je nach den Titrationsbedingungen ein größerer oder geringerer Mehrverbrauch an Bromat auftritt. Läßt man jedoch die Oxydationswirkung des Bromates über eine Zwischenstufe geringeren Oxydationspotentials laufen und puffert man dadurch gewissermaßen die zu starke Oxydationskraft des Bromates ab, so läßt sich eine genau stöchiometrische Umsetzung zum Disulfid erzielen. (Natürlich spielt neben dem Oxydationspotential vor allem die Frage der Reaktionsgeschwindigkeit eine ausschlaggebende Rolle!) Da besondere Versuche zeigten, daß Jodlösung unter den Bedingungen der Analyse nicht imstande ist, das Disulfid weiter zu oxydieren, empfahl sich der Zusatz von Jodid als Oxydationspuffer, wodurch gleichzeitig auch die Frage der Endpunktsanzeige gelöst wurde. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen nunmehr folgendermaßen: Beim Zusatz von Bromat-Bromidlösung zu einer sauren und mit Kaliumjodid versetzten Thiocarbamidlösung macht das Bromat bzw. das entstehende Brom aus dem Jodid Jod frei, das nun seinerseits mit Thiocarbamid zum Disulfid reagiert [Gleichung (3)] und dadurch wieder zum Jod-Ion wird. Die direkte Einwirkung des Bromates nach Gleichung (1) tritt nicht mehr merkbar in Erscheinung, wenn genügend Jodid anwesend ist. Sobald alles Thiocarbamid durch die äquivalente Menge Kaliumbromat zum Disulfid oxydiert ist, macht der nächste Tropfen Bromatlösung aus dem Jodid Jod frei, das durch die Blaufärbung zugesetzter Stärkelösung den Endpunkt der Titration anzeigt. Während nun zu geringe Jodidmengen die störende Weiteroxydation nicht ganz

[1]) J. E. Reynolds und E. A. Werner, Journ. chem. Soc. London **83**, 1 (1903).

verhindern können, ist auch der Jodidkonzentration nach oben hin eine Grenze gesetzt: Auf Grund des bereits erwähnten Jodid-Disulfidgleichgewichtes [Gleichung (3)] geben hohe Jodidkonzentrationen zu Jodausscheidungen durch das während der Titration entstandene Disulfid Anlaß, wodurch der Endpunkt unscharf wird. Die von uns auf Grund spektralphotometrischer Jodbestimmungen in Mischungen von Disulfid, Jodid und zugesetztem Thiocarbamid in 1,5 n-Schwefelsäure zu $K_{17,5} = 0{,}95 \cdot 10^4$ bestimmte Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$—S—S— + 2\,HJ = 2\,—SH + J_2$$

läßt nun den Einfluß der rückläufigen Reaktion und den Titrierfehler berechnen: Nimmt man in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der Titration an, daß nach Zusatz von 50 *mg* Kaliumjodid in einem Gesamt-Endvolumen von 250 *ccm* 40 *ccm* 0,1 n-Thiocarbamidlösung zum Disulfid oxydiert worden seien, und setzt man die Konzentration an freiem Jod, die noch eben mittels der Jodstärkefärbung erkannt werden kann, zu $1 \cdot 10^{-5}$ molar an, so kann man nach der Gleichung:

$$[—SH]^2 = \frac{[J^-]^3 \times [SS]}{[J_3^-] \times K}$$

den theoretischen Titrierfehler berechnen. Er ergibt sich in diesem Fall zu 0,03 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung, um die der Umschlag zu früh erscheinen müßte. Bei Titration von 4 *ccm* Thiocarbamidlösung wäre der Fehler 0,0095 *ccm* in gleichem Sinne. Der also schlimmstenfalls einige zehntel Prozent betragende Fehler spielt praktisch keine Rolle. Es gelingt dann auch tatsächlich, bei Einhaltung einer mittleren Jodidkonzentration das Thiocarbamid rasch, einfach und zuverlässig mittels Bromatlösung zu bestimmen. Man verfährt dabei wie folgt:

Die zu bestimmende Thiocarbamidlösung wird mit 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1), 5 *ccm* 1%iger Kaliumjodidlösung und etwas Stärkelösung versetzt, mit Wasser auf etwa 80 *ccm* verdünnt und unter gutem Umschwenken bei etwa 35° mit 0,1 n-Bromat-Bromidlösung bis zur deutlichen Blaufärbung titriert. Sollte die Thiocarbamidlösung mehr als 20 *ccm* Bromatlösung verbrauchen und dadurch das Gesamtvolumen der Flüssigkeit auf über 100 *ccm* ansteigen, so ist nach Zulauf von 20 *ccm* Bromatlösung noch 1 *ccm* der 1%igen Kaliumjodidlösung zuzugeben. Nach dem Erscheinen der ersten beständigen Blaufärbung wird mit etwa 35° warmem Wasser auf 250 *ccm* verdünnt und die dadurch farblos gewordene Lösung tropfenweise bis zum endgültigen Umschlag nach Blau austitriert.

Die aufgeführten Beleganalysen zeigen die erreichbare Genauigkeit und die befriedigende Gleichmäßigkeit der Ergebnisse.

Thiocarbamidlösung: 7,611 *g* Schwefelharnstoff „Kahlbaum, zur Mikroanalyse", gelöst zum Liter.

Bromid-Bromatlösung: 2,784 *g* Kaliumbromat und 15 *g* Kaliumbromid, gelöst zum Liter.

Angewendet Thiocarbamid-Lösung *ccm*	Verbraucht Bromid-Bromat-Lösung *ccm*	Bemerkungen
3,00	2,99	
3,00	2,98	
4,00	3,99	
5,00	$4,99_5$	
9,00	8,99	
9,00	8,98	
20,00	19,96	
25,00	24,98	
40,00	39,94	
5,00	4,99	neben 20 *mg* $Fe^{\cdots}$ und 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7)
5,00	5,00	
5,00	4,99	neben 200 *mg* $Fe^{\cdots}$ und 10 *ccm* Phosphorsäure
5,00	4,98	neben 10 *ccm* 2 n-Salpetersäure
5,00	5,01	in 30 *ccm* Salzsäure (1 : 1)

Die Titration ist sowohl in salzsaurer als auch in überchlorsaurer Lösung ausführbar. Wie die Versuche zeigen, sind kleine Mengen Nitrat, bis etwa 10 *ccm* 2 n-Salpetersäure entsprechend, ohne Einfluß. Nach meinen Erfahrungen stört Nitrat aber in größerer Konzentration, ebenso stören Kupfer- und Quecksilbersalze. EisenIII-Salze müssen durch Zusatz von Phosphorsäure unschädlich gemacht werden.

Über die Bestimmung des Formaldehyds.

I. Mitteilung: Wasserstoffperoxydmethode.

Von

Arnaldo Foschini und **Mario Talenti**[1]).

[Eingegangen am 19. April 1939.]

Im Verlauf einiger Untersuchungen über Verbindungen, die durch Vereinigung des Formaldehyds mit den Proteiden entstehen und die den Gegenstand von später folgenden Mitteilungen bilden werden, standen wir vor der Notwendigkeit, den Gehalt des verwendeten Formalins mit größerer Genauigkeit festzustellen, als es für gewöhnliche Bestimmungen erforderlich ist.

Wie bekannt, sind die für diesen letzteren Zweck vorgeschlagenen Methoden zahlreich und ebenso zahlreich auch die kritischen und ver-

[1]) Aus dem Italienischen übersetzt von Dr. O. Ripl.

gleichenden Studien darüber; wir erinnern u. a. an die Untersuchungen von A. G. Craig[1]), von W. Fresenius und L. Grünhut[2]), von R. Gros[3]), von F. Mach und R. Herrmann[4]) und von Walter Meyer[5]).

Diese Methoden kann man noch heute, wie Craig schon 1901 betont hat, in folgender Weise einteilen:

1. in Methoden, die sich auf eine spezifische Reaktion gründen;

2. in Methoden, die Reaktionen unter Bildung von Additionsprodukten und unter Abspaltung von Wasser benutzen;

3. in Oxydationsmethoden.

Es ist schwer, festzustellen, welche die beste Methode ist, da jede von ihnen Fehler und Unsicherheiten aufweist, wie man übrigens auch aus ihrer großen Zahl folgern kann. Jedoch beschränken sich die in der Praxis der Industrie und Warenkunde bevorzugten Methoden, von den verschiedenen Arzneibüchern abgesehen, im allgemeinen auf drei, und zwar auf die jodometrische Methode, auf die Wasserstoffperoxyd-Methode und auf die Natriumsulfit-Methode, die aber je nach den Verfassern jeweils nach etwas anderer Arbeitsweise ausgeführt werden.

So schreibt das amtliche italienische Arzneibuch, das in die 4. Auflage die jodometrische Bestimmungsmethode aufgenommen hatte, an ihrer Stelle in der 5. Auflage die Wasserstoffperoxyd-Methode vor, die folgendermaßen beschrieben wird:

2 *ccm* genau neutralisierte Formaldehydlösung versetzt man mit 40 *ccm* n-Natronlauge und darauf sofort mit 40 *ccm* 3%igem Wasserstoffperoxyd, das vorher neutralisiert worden ist. Man erwärmt das Gemisch 25 Min. auf dem siedenden Wasserbad, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, verdünnt mit Wasser und bestimmt den Überschuß der Lauge mit n-Schwefelsäure in Gegenwart von Lackmus oder Phenolphthalein; man soll nicht mehr als 16,6 *ccm* n-Säure brauchen, was einer Menge von 35 *g* Formaldehyd in 100 *ccm* Lösung entspricht.

Unsere Versuche sind nach der oben wiedergegebenen Arbeitsweise angestellt worden, und auf sie wollen wir uns weiterhin beziehen.

Diese Methode, die für die Bedürfnisse der Praxis ganz empfehlenswert ist, kann jedoch bei der Verwendung zu peinlich genauen Bestimmungen verschiedene Übelstände aufweisen, die übrigens allen Wasserstoffperoxydmethoden gemeinsam sind. Darunter scheinen uns jene sehr bemerkenswert, die von R. Gros[6]) in bezug auf die vom Codex aufgeführte Methode angegeben worden sind und die wir hier wiederholen wollen:

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 638 (1901); vgl. diese Ztschrft. **47**, 771 (1908). — [2]) Diese Ztschrft. **44**, 13 (1905). — [3]) Journ. Pharm. Chim. (7) **26**, 415 (1922); vgl. diese Ztschrft. **71**, 205 (1927). — [4]) Diese Ztschrft. **62**, 104, 116 (1923). — [5]) Pharm. Ztg. **74**, 771 (1929). — [6]) a. a. O.

1. Die Möglichkeit einer unvollständigen Entfernung des Überschusses an Wasserstoffperoxyd, das auf den Indikator einwirken kann.

2. Die Bestimmung ist manchmal beeinflußt durch die Gegenwart von Kohlendioxyd.

3. Die manchmal unvollständige Oxydation des Formaldehyds, die am Fortbestehen des Formaldehydgeruches erkennbar ist.

4. Teilweise Oxydation der Ameisensäure.

Tatsächlich haben auch die von uns immer am gleichen Präparat „Formaldehyd Merck" und, soweit man dies annehmen kann, immer unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Versuche zu wechselnden und zeitweise erheblich verschiedenen Resultaten geführt.

Diesem Übelstand könnte man nach dem Vorschlag von Mach und Herrmann[1]) in der Weise vorbeugen, daß man eine Reihe von Bestimmungen nach der Sulfit-Methode durchführt, parallel neben jenen nach der Wasserstoffperoxyd-Methode, und dann das Mittel aus den einander am nächsten liegenden Werten berechnet.

In der Absicht, eine Ausführungsform festzusetzen, die uns konstante Werte liefern sollte, haben wir hingegen eine sehr große Anzahl von Versuchen wiederholt und feststellen können, daß sich einige der von Gros angegebenen Fehlerquellen leicht beseitigen lassen.

So erreicht man z. B. nicht immer mit 25 Min. langer Erwärmung die vollständige Entfernung des Wasserstoffperoxyd-Überschusses, dafür genügen oft nicht einmal 45 Min. Daher ist es nötig, das Erwärmen unter zeitweiligem Umschütteln so lange fortzusetzen, bis man auch nach dem Schütteln keine Gasentwicklung mehr bemerkt.

Eine wirklich bemerkenswerte Fehlerquelle ist ausserdem das Kohlendioxyd. Um dessen Einfluß unter den Bedingungen, unter denen der Versuch durchgeführt wird, mit Sicherheit festzustellen, haben wir eine Reihe von Bestimmungen vorgenommen, bei denen die 2 *ccm* Formalin durch 2 *ccm* ausgekochtes destilliertes Wasser ersetzt worden sind. In allen Fällen wurde eine Verminderung der Alkalität (mit Phenolphthalein als Indikator) beobachtet und auch festgestellt, daß die Abnahme um so beträchtlicher war, je länger die Versuche dauerten.

In der Tab. I (S. 97) sind die Ergebnisse der genannten Bestimmungen zusammengestellt, bei denen 30 *ccm* n-Natronlauge, eine auch für die normalen Formalinbestimmungen ausreichende Menge, verwendet worden sind und bei denen, wie bereits erwähnt, die Titration des überschüssigen Natriumhydroxyds mit Phenolphthalein als Indikator erfolgt ist.

In einem 7. Versuch, der gleich wie die vorhergehenden verlief, wurde die nach der Entfernung des Wasserstoffperoxyds erhaltene Lösung mit

[1]) a. a. O.

destilliertem und ausgekochtem Wasser auf ein Volumen von 100 *ccm* gebracht, in zwei Hälften von je 50 *ccm* geteilt und die eine mit Phenolphthalein, die andere mit Methylorange titriert. Die Resultate gaben, mit 2 multipliziert, die einer Menge von 29 *ccm* bzw. 30,5 *ccm* n-Schwefelsäure entsprechenden Alkalitäten. Es ist zu bemerken, daß 30 *ccm* der Lauge, mit Phenolphthalein als Indikator, 30,00 *ccm* n-Schwefelsäure und mit Methylorange 30,45 *ccm* n-Schwefelsäure entsprechen. Daraus ergibt sich, daß man auch in diesem Fall eine Abnahme der Alkalität im Betrag von 1 *ccm* n-Schwefelsäure, die bei einer 1,5%igen Formaldehydlösung einer Säurebildung von 2 *ccm* entspricht, beobachtet hat.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Nach dem Versuch gefundene Acidität, in *ccm* n-Schwefelsäure ausgedrückt	Entsprechend Prozent Formaldehyd
1	0,3	0,45
2	0,8	1,20
3	1,4	2,10
4	1,2	1,80
5	1,6	2,40
6	1,4	2,10

Natürlich konnten solche Mengen Kohlensäure nicht aus der Atmosphäre stammen, sondern nur von dem mit Gas geheizten Wasserbad, das wir immer verwendeten. Und tatsächlich zeigten zahlreiche Versuche, die unter denselben Bedingungen vorgenommen wurden, aber unter Verwendung von elektrisch geheizten Wasserbädern oder, indem man das Reaktionsgefäß zweckmäßigerweise mit einem Natronkalk-Schutzrohr versehen hatte, keinerlei Abnahme der Alkalität und bestätigten auf diese Weise den Einfluß des Kohlendioxyds und seine Herkunft aus der Verbrennung des Gases.

Eine weitere bemerkenswerte Fehlerquelle kann sich aus einer ungenauen Abmessung des Formalins ergeben, falls man nicht eine Mikrobürette verwendet. Dies rührt daher, daß sich bei einer konzentrierteren Lösung in einem mit nur 2 *ccm* derselben ausgeführten Versuch auch der Fehler von nur 1 Tropfen in empfindlicher Weise auf den gesuchten Gehalt auswirkt.

Wie aus allem Vorangehenden zu ersehen ist, verfällt man bei Ausführung der Versuche ohne die notwendigen Vorsichtsmaßregeln in Fehler, die manchmal innerhalb enger Grenzen bleiben und sich sogar durch Ausgleichung aufheben können, in anderen Fällen aber beträchtliche Werte erreichen können, indem sie sich addieren. Daher kommt es größtenteils,

daß die Resultate von Bestimmungen, die scheinbar in gleicher Weise ausgeführt werden, sehr starken Änderungen unterworfen sind.

Hingegen waren die Resultate, die unter Einhaltung der Bedingungen, auf welche wir hingewiesen haben, erhalten wurden, sehr befriedigend durch ihre beachtenswerte Konstanz.

In der folgenden Tabelle II sind die Ergebnisse der mit Formalin „Merck" nach den beiden Ausführungsformen durchgeführten Bestimmungen einander gegenübergestellt:

Tabelle II.

Probe Nr.	Gefunden nach der gewöhnlichen Ausführung %	Gefunden unter Ausschaltung der genannten Fehlerquellen %
1	37,3	36,9
2	37,6	36,9
3	38,6	36,9
4	38,7	36,9
5	37,5	37,1
6	37,2	37,1
7	37,4	37,1
8	37,1	37,1
9	37,4	37,1

Verschiedene Verfasser haben beobachtet, daß die Wasserstoffperoxyd-Methode Ergebnisse liefert, die nicht nur nicht konstant sind, wie oben gesagt worden ist, sondern auch etwas höher sind als jene, die man nach anderen Methoden erhält, z. B. nach jenen, die auf der Bildung von Hexamethylentetramin beruhen. In der Tat ist es wahrscheinlich, daß eine solche Neigung auf die Schwierigkeit zurückzuführen ist, zu verhindern, daß bei der Oxydation die Ameisensäure angegriffen und bis zum Kohlendioxyd umgesetzt wird, besonders wenn, wie Meyer[1]) berichtet, das Erhitzen über der direkten Flamme erfolgt. Auch wir haben derartige Versuche angestellt, um das Ausmaß dieser Oxydation unter unseren Versuchsbedingungen zu ermitteln. Dazu wurden 2 *ccm* einer Lösung von 40%iger Ameisensäure nach Neutralisieren mit Natriumhydroxyd mit 10 *ccm* n-Natronlauge und 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd-Lösung (welche Mengen bei unseren Versuchen der Gehaltsbestimmung von Formalin ungefähr im Überschuß bleiben) versetzt und sodann auf dem elektrisch geheizten Wasserbad bis zum Auflösen der Gasentwicklung erwärmt. In allen angestellten Proben haben wir eine konstante Abnahme der Alkalität, entsprechend 0,2 *ccm* n-Schwefelsäure, gefunden, ein Ergebnis, das, während

[1]) a. a. O.

es die Behauptungen von Gros und von Meyer zu bestätigen scheint, den Einfluß dieses Vorganges in der Weise einschränkt, daß konstante und 0,3% nicht überschreitende Fehler sich ergeben. Unter unseren Versuchsbedingungen ist die Konstanz des Fehlers gewährleistet durch die gleichbleibende Dampftemperatur des Wasserbades.

Ähnliche Untersuchungen zu dem Zweck, eine etwaige Oxydation des Methylalkohols, der immer im Formaldehyd mit enthalten ist, unter unseren Versuchsbedingungen festzustellen, haben uns zu negativen Ergebnissen geführt.

Wir können daher aus diesen Versuchen schließen, daß auch mit der Wasserstoffperoxyd-Methode eine gute Konstanz der Resultate und eine beträchtliche Herabsetzung der Werte im Vergleich zu den im allgemeinen erhaltenen Durchschnittswerten erzielt werden kann, wenn nur in der vom amtlichen italienischen Arzneibuch angeratenen Ausführungsform folgende Vorschriften beachtet werden.

1. Abmessen der 2 *ccm* Formalin mittels einer Mikrobürette.

2. Verwendung eines elektrisch geheizten Wasserbades zum Erhitzen oder Anwendung von genügenden Vorsichtsmaßnahmen, um die Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxyds zu verhindern, falls man ein mit Gas geheiztes Wasserbad verwenden muß.

3. Wiederholtes Durchmischen der Flüssigkeit während des Erwärmens, das man erst beim Aufhören der Gasentwicklung unterbrechen soll; die Gasentwicklung ist um so eher beendet, je öfter man umschüttelt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Methode der Gehaltsbestimmung von Formaldehydlösungen mittels Wasserstoffperoxyds geprüft, wobei vor allem auf die vom amtlichen italienischen Arzneibuch, 5. Auflage, vorgeschriebene Ausführungsform Bezug genommen wurde. Es sind die Fehlerquellen dieser Methode angegeben und für einige von ihnen die Mittel zu ihrer Ausschaltung vorgeschlagen worden. Ferner sind die Ergebnisse der Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode und nach der von uns abgeänderten Arbeitsweise wiedergegeben worden. Durch ihre Gegenüberstellung ist der Beweis erbracht, daß die vorgeschlagenen Bedingungen genügen, um ziemlich konstante und merklich niedrigere Werte als die bisher erreichten Durchschnittswerte zu bekommen.

Rom, Hygienisches Institut der königl. Universität, März 1939.

Weitere Beobachtungen über die Prüfung des Honigs auf Stärkesirup nach der „Essigsäure-Methode".

Von

P. N. Raikow.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Sofia.

[Eingegangen am 25. April 1939.]

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle[1]) eine neue Methode zur Prüfung des Honigs auf Stärkesirup mitgeteilt, die darin besteht, daß man auf etwa 5 *g* von dem zu prüfenden Honig in einem Reagensglas 1 *ccm* absolute Essigsäure aufschichtet und dann beobachtet, ob in ihr (als oberer Schicht) sofort oder nach einiger Zeit eine weiße Trübung entsteht oder nicht. Im positiven Fall ist die Anwesenheit von Stärkesirup im Honig sicher festgestellt. Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Stärkedextrins in absoluter Essigsäure; dieses fehlt, wie bekannt, im Honig.

Wegen der großen Empfindlichkeit und Einfachheit der Methode war es interessant zu untersuchen, wieweit sie unter verschiedenen Umständen anwendbar ist. Im folgenden sollen die wichtigeren Beobachtungen dieser Art kurz mitgeteilt werden.

Da sich Honig mit absoluter Essigsäure nur schwer mischt, bleiben diese beiden Substanzen während der Ausführung der Prüfung in dem Reagensglas scharf voneinander abgegrenzt; darum findet ihre gegenseitige Wirkung nur an ihrer Berührungsgrenze statt. Aus diesem Grunde genügen zur Ausführung des Versuchs schon 1—2 *g* Honig.

Vergleichende Versuche zeigten, daß die weiße Trübung in der Essigsäure durch das freigemachte Dextrin des Stärkesirups bedeutend schneller und stärker auftritt, wenn man nach dem Zusatz der Essigsäure zu dem Honig das Reagensglas kurze Zeit im kochenden Wasserbad erwärmt und es dann, ohne zu schütteln, kalt werden läßt.

Da das Stärkedextrin sich im Stärkesirup aufgelöst findet und es in Honig leicht löslich ist, war es von Interesse, zu wissen, wie es sich im isolierten Zustand gegen Essigsäure verhält. Die entsprechenden Versuche zeigten, daß das reine Dextrin in absoluter Essigsäure ganz unlöslich ist.

In meiner ersten Mitteilung wurde erwähnt, daß die weiße Trübung, die der Stärkesirup in absoluter Essigsäure bildet, beim Stehen in einem offenen Reagensglas allmählich abnimmt und nach einiger Zeit ganz verschwindet, worauf das Gemisch wasserklar wird. Um festzustellen, wie dieser Vorgang zu erklären ist und inwieweit die Luft an ihm beteiligt ist,

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 40 (1939).

wurde eine solche Trübung aus 10% Stärkesirup enthaltendem Honig und Essigsäure dargestellt und in zwei gleich große Reagensgläser verteilt, von denen das eine mit Gummistopfen verschlossen wurde. Nach 2 Tagen war die Trübung in dem offenen Reagensglas ganz verschwunden und die Flüssigkeit war wasserklar, während das Dextrin in dem verschlossenen Reagensglas sich zum Teil auf dem Boden und an der Wandung abgesetzt hatte, so daß durch Schütteln die Flüssigkeit ihre weiße Trübung wieder erhielt. Durch Zusatz von etwas Essigsäure in das offene Reagensglas wurde die Trübung von neuem gebildet. Daraus folgt, daß das allmähliche Verschwinden der weißen Trübung durch die Luftfeuchtigkeit verursacht wird. Diese Tatsache macht es notwendig, den Einfluß des Verdünnungsgrades der Essigsäure auf die Sicherheit des erhaltenen Resultats näher zu untersuchen.

Durch entsprechende Versuche mit reinem Honig und verschieden stark verdünnter Essigsäure sowie mit absoluter Essigsäure und verschieden stark verdünntem Honig wurde festgestellt, daß in keinem Fall irgendeine Trübung gebildet wurde. Dasselbe Resultat wurde auch erhalten, als dem Gemisch nach zweitägigem Stehen an der Luft neue Essigsäure zugesetzt wurde.

Die entsprechenden Versuche mit reinem Stärkesirup, ebenso mit 10% Stärkesirup enthaltendem Honig haben folgende Ergebnisse geliefert:

Die Versuche mit 10% Stärkesirup enthaltendem Honig und verschieden stark verdünnter Essigsäure wurden in der früher beschriebenen Weise mit je 5 *g* Honig und 1 *ccm* verdünnter Essigsäure ausgeführt. Bei allen Versuchen mit Essigsäure, die mehr als 3% Wasser enthielt, trat keine Trübung auf, auch nicht nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Demgegenüber bildete die 97%ige Essigsäure[1]) eine starke, undurchsichtige weiße Trübung. Die Trübungen mit 98- und 99%iger Säure waren noch stärker und fast gleich derjenigen mit absoluter Essigsäure.

Aus den obigen Versuchen folgt, daß bei der Prüfung von Honig auf Stärkesirup mit Essigsäure diese absolut sein soll oder wenigstens nicht mehr als 3% Wasser enthalten darf.

Da das Dextrin leicht löslich in Wasser und Honig ist, war es interessant, das Verhalten des reinen Stärkesirups selbst zu Essigsäure zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche mit einer 50%igen

[1]) Das ungleiche Verhalten der 96- und der 97%igen Essigsäure zu 10% Stärkesirup enthaltendem Honig kann gelegentlich dazu dienen, schnell zu entscheiden, ob eine wäßrige Essigsäure mehr oder weniger als 3% Wasser enthält, was nach ihrem spezifischen Gewicht nicht ohne weiteres erkennbar ist. da dieses sich bekanntlich nicht proportional der Verdünnung ändert. So z. B. haben die 46%ige und die 99%ige Essigsäure dasselbe spezifische Gewicht von 1,0580 (15°).

Stärkesiruplösung gemacht: 1 *g* Stärkesirup und 1 *ccm* Wasser wurden in einem Reagensglas durch Erwärmen im kochenden Wasserbad und Schütteln gut vermischt und nach dem Erkalten vorsichtig mit 1 *ccm* Essigsäure versetzt. Dabei entstand auf der Oberfläche der Lösung ein starker, käsiger Niederschlag, der sich beim Schütteln sofort klar auflöste. Durch weiteren Zusatz von Essigsäure wurde neuer Niederschlag gebildet, der sich ebenso leicht klar auflöste. Dieses Bilden und Lösen von Niederschlag wurde mehrere Male wiederholt, bis die Menge der zugesetzten Säure 9 *ccm* erreichte, worauf der gebildete Niederschlag sich nicht mehr löste, sondern beim Schütteln eine weiße Trübung bildete, die durch Erwärmen in Lösung überging, um beim Erkalten von neuem zu erscheinen. Aus diesem Versuch folgt, daß 1 *g* 50%iger Stärkesirup sich höchstens in 4,5 *ccm* Essigsäure löst.

Die bisher beschriebene Ausführungsweise der Prüfung des Honigs auf Stärkesirup mit absoluter Essigsäure liefert ganz zufriedenstellende Resultate. Neuerdings habe ich aber eine kleine Abänderung in der Ausführung der Reaktion vorgenommen, die sich in gewisser Beziehung als vorteilhaft erwies. Nach der neuen Ausführung der Reaktion verfährt man auf folgende Weise:

Man gibt in ein Reagensglas etwa 5 *ccm* Essigsäure und fügt (z. B. mit einem Glasstab) 1 Tropfen von dem zu untersuchenden Honig hinzu; das Gemisch wird in einem kochenden Wasserbad erwärmt, durch Schütteln gut vermischt und dann unter der Wasserleitung erkalten gelassen. Wenn der Honig Stärkesirup enthält, so wird die ganze Säure, je nach der freigemachten Dextrinmenge, mehr oder weniger stark weiß getrübt. Der Versuch kann durch weiteres Zutropfen von Honig mehrere Male auf dieselbe Weise wiederholt werden, so daß dementsprechend immer stärkere Trübungen erhalten werden. Die Wiederholung des Versuchs kann aber nur so lange erfolgen, bis die zugesetzte Menge des im Honig enthaltenen Stärkesirups die Grenze seiner Löslichkeit in Essigsäure erreicht hat, worauf durch den weiteren Zusatz von Honig nicht nur keine Verstärkung der Trübung stattfindet, sondern diese im Gegenteil allmählich verschwindet, wobei die Säure farblos und wasserklar wird. Wenn man jetzt erneut Essigsäure — 1 Tropfen oder mehr, je nachdem die Löslichkeitsgrenze des Stärkesirups mehr oder weniger überschritten worden ist — zusetzt, so wird die Trübung von neuem gebildet. Durch abwechselndes Zusetzen entsprechender Mengen Essigsäure oder Honig kann der Wechsel zwischen Auftreten und Verschwinden der Trübung in der Lösung beliebige Male wiederholt werden.

Nach dieser zweiten Ausführungsweise der Reaktion läßt sich die Prüfung auch mit unbedeutenden Mengen von Honig durchführen und durch entsprechende Verminderung der Essigsäuremenge lassen sich sogar ganz minimale Mengen Stärkesirup im Honig nachweisen.

Reaktionen zur Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn.

Von

Al. St. Cocosinschi.

[Eingegangen am 27. April 1939.]

Ein Verfahren zur Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn wurde von mir bereits veröffentlicht[1]).

Inzwischen habe ich einige Reaktionen darauf untersucht, ob sie zur gleichen Prüfung verwendbar sind.

Wenn ein Gegenstand beim Anbrennen brenzlichen Geruch aufweist, so kann er aus Horn oder Galalith sein. Zur Entscheidung können außer der schon erwähnten noch die folgenden Reaktionen angewendet werden.

1. Löslichkeit in verdünnter Kalilauge.

Galalith löst sich teilweise in 1%iger Kalilauge. Aus dem Filtrat fällen Säuren einen weißen, im Überschuß löslichen Niederschlag. Horn löst sich dagegen in 1%iger Kalilauge nicht oder nur sehr wenig. Das Filtrat gibt keinen Niederschlag mit Säuren oder höchstens eine schwache Opalescenz.

Arbeitsgang: Ein kleiner Teil des Gegenstandes wird fein gepulvert. Eine Messerspitze des Pulvers wird in einem Reagensglas mit 10—15 *ccm* einer kalten 1%igen Kalilauge übergossen und 1 Min. lang (nicht mehr!) bei Zimmerwärme stehen gelassen. In das Filtrat wird 2 n-Salzsäure eingetropft. Erscheint deutlich ein weißer voluminöser, im Überschuß der konz. Säure löslicher Niederschlag, so ist der Gegenstand aus Galalith.

2. Löslichkeit in wäßriger Ammoniumoxalat-Lösung.

Galalithpulver löst sich beim Kochen teilweise in einer 1%igen Ammoniumoxalatlösung auf. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen weißen, im Überschuß löslichen Niederschlag. Horn ist unter den gleichen Bedingungen nicht löslich.

Arbeitsgang: In ein Reagensglas wird eine gehäufte Messerspitze der vorher gepulverten Probe gebracht; man übergießt mit 10 *ccm* einer 1%igen Ammoniumoxalatlösung, kocht auf und filtriert dann durch ein trockenes Filter (Schleicher & Schüll Nr. 597). In das Filtrat wird 2 n-Salzsäure getropft. Bei Proben aus Galalith erscheint ein weißer, im Überschuß löslicher Niederschlag, während bei gleichbehandelten Proben von Horn ein solcher nicht auftritt.

---

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 197 (1936).

3. Jodprobe.

Galalith gibt mit Jod ein in heißem verdünnten Alkohol lösliches Reaktionsprodukt, das sich aus dem gekühlten Filtrat in gelben bis braunen Flocken ausscheidet. Dieser Niederschlag ist in wenig Kalilauge zu einer klaren Flüssigkeit löslich, aus der Säuren einen dichten gelben bis braunen Niederschlag fällen.

Arbeitsgang: In ein trockenes Reagensglas wird eine Messerspitze festes Jod gebracht, das man mit der gepulverten Probe überschichtet. Hierauf wird im siedenden Wasserbad 1 Min. lang (nicht mehr!) erhitzt und während dieser Zeit mit einem genügend langen Glasstab gerührt. Die Masse wird erst gelb, dann braun und schließlich ganz dunkelfarben. Nach 1 Min. gießt man in das Reagensglas, ohne es aus dem siedenden Wasserbad zu entfernen, 20 *ccm* 50%igen Alkohol und rührt mit dem Glasstab weiter, bis die Flüssigkeit im Reagensglas kräftig siedet. Dann filtriert man rasch durch ein vorher bereitgestelltes Filter (Schleicher & Schüll Nr. 597) und kühlt das Filtrat unter der Wasserleitung. Horn gibt bei diesem Vorgehen gewöhnlich ein klares braunes, Galalith dagegen ein trübes gelbbraunes Filtrat. Zu einem Teil des Filtrats wird zur Entfärbung 1 Tropfen 2 n-Kalilauge hinzugefügt. In der farblosen Lösung fällt mit 2 n-Salzsäure im Fall von Galalith ein gelbbrauner dichter Niederschlag aus. Wenn aber das gekühlte alkoholische Filtrat klar und dunkelbraun (Jodlösung!) bleibt und beim Entfärben mit Kalilauge und nachherigem Zufügen von Salzsäure durch eine schwache Suspension nur trüb gelbbraun wird, so ist auf Horn zu schließen.

Es ist unbedingt notwendig, bei Ausführung dieser Prüfung parallel je eine Blindprobe mit Horn und Galalith vorzunehmen, um den Unterschied beurteilen zu können.

4. Löslichkeit in wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung.

Galalithpulver löst sich teilweise in kochender Ammoniumchloridlösung, während Horn unter gleichen Bedingungen ungelöst bleibt.

Arbeitsgang: Eine gehäufte Messerspitze der gepulverten Probe wird in einem Reagensglas mit 10 *ccm* einer 5%igen Ammoniumchloridlösung vermischt; dann wird 2 Min. lang über einer Bunsenflamme gekocht. Das Filtrat wird tropfenweise mit 2 n-Salzsäure behandelt. Eine milchige Trübung, die nach kurzer Zeit zu einer weißlichen Fällung ausflockt, zeigt Galalith an. Bei Horn bleibt das Filtrat nach Behandlung mit Salzsäure klar.

5. Löslichkeit in wäßriger Ammoniumsulfat-Lösung.

In Ammoniumsulfatlösungen löst sich Galalith schwerer als in den vorher angeführten Lösungsmitteln. Die Kochdauer muß deshalb etwas länger gewählt werden. Horn löst sich jedoch auch bei diesem verlängerten Kochen fast nicht.

Arbeitsgang: Die gepulverte Probe wird mit 15 *ccm* einer 5%igen Ammoniumsulfatlösung 3 Min. lang gekocht und nachher durch ein Filter (Schleicher & Schüll Nr. 597) filtriert. Ein im Filtrat beim Eintropfen von 2 n-Salzsäure auftretender Niederschlag in Gestalt weißlicher Flocken zeigt Galalith an.

Die beschriebenen Reaktionen lassen sich leicht ausführen, benötigen nur einfache Geräte und verlangen nur geringen Aufwand an Zeit.

Cernauti, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Fällung des Zinns aus alkalischer Lösung mit Bromwasser.

Von

Tadeusz Krokowski.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Posen.

[Eingegangen am 28. April 1939.]

Bei den allgemein üblichen Methoden zur Fällung des Zinns erhält man einen pulverförmigen oder flockigen schweren Niederschlag von Zinnsäure, der weder gut filtrierbar noch leicht auswaschbar ist.

W. Jakób[1]) hat zur Fällung des Aluminiumhydroxyds Bromwasser in alkalischer Lösung angewendet. Diese Methode erwies sich beim Aluminium als zweckmäßig, denn der Niederschlag ließ sich gut filtrieren und war leicht auszuwaschen. In Anlehnung an diese Methode wurden Versuche über die Anwendung von Bromwasser zur Fällung des Zinns in stark alkalischer Lösung angestellt.

Wenn man nämlich eine stark alkalische Lösung eines Zinnsalzes mit einem Überschuß von Bromwasser bei Zimmertemperatur versetzt, so daß die Lösung eine rote Farbe annimmt, so sehen wir anfangs keine Änderung. Erst nach längerem Stehen trübt sich die Lösung, und es scheidet sich langsam ein gallertartiger Niederschlag aus. Die Bildung dieses Niederschlages kann man beschleunigen, indem man die Lösung auf über 30° erwärmt. Der erhaltene Niederschlag ist in seinen Eigenschaften der α-Zinnsäure ähnlich, da er gallertartig ist und sich auch bei Zimmertemperatur leicht in Basen und Säuren löst.

Es muß an dieser Stelle ausdrücklich betont werden, daß die unten angegebene Methode die bis jetzt üblichen gravimetrischen Zinnbestimmungen dadurch übertrifft, daß die Natur des erhaltenen Niederschlages das Filtrieren und das Auswaschen sichtlich erleichtert, so daß dadurch die Dauer der Analyse bedeutend verkürzt wird, wobei man jedoch vollkommen befriedigende Resultate erhält.

[1]) Diese Ztschrft. 52, 651 (1913).

Ausgangsmaterial.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

1. Eine Lösung von Zinnchlorür, die im Liter 25 *g* ZinnII-chlorid ($SnCl_2 . 2 H_2O$) pro anal. und 100 *g* Salzsäure (D 1,124) enthielt. Bei der gravimetrischen Bestimmung des Zinns wurden in 20 *ccm* dieser Lösung 0,3340 *g* SnO_2 gefunden, was 0,2630 *g* Zinn entspricht.

2. Eine 20%ige Lösung von Kaliumhydroxyd pro analysi. Natriumhydroxyd wurde nicht angewendet, da das sich bildende Kaliumchlorid bei etwa 100° in Wasser leichter löslich ist als Natriumchlorid und sich schneller aus dem Niederschlag auswaschen läßt.

3. Eine gesättigte wäßrige Lösung von Brom pro analysi.

Versuche.

Zur Ausführung der Methode verfährt man wie folgt:

Die Lösung des Zinnsalzes versetzt man in der Kälte so lange mit einer 20%igen Lösung von Kaliumhydroxyd, bis der sich anfangs bildende Niederschlag sich wieder auflöst. Es ist jedoch vorteilhafter, die mit einer Pipette abgemessene Menge der Zinnsalzlösung zu der Kaliumhydroxydlösung zufließen zu lassen, wobei man den Becher schwenkt, damit der sich bildende Niederschlag sofort in Lösung geht. Man soll sich dabei vor einem unnötigen Überschuß der Base hüten. Die nötige Menge der Base kann man vorher an einer kleinen Probe feststellen. In meinem Fall habe ich von der 20%igen Kaliumhydroxydlösung dasselbe Quantum gebraucht wie von der Zinnsalzlösung. Dann erwärmt man die Analysenlösung auf dem Wasserbad, versetzt mit Bromwasser, bis die Lösung eine rote Farbe annimmt[1]), und fügt endlich etwa 1 *ccm* einer 20%igen Ammoniumnitratlösung hinzu, was die Fällung bedeutend beschleunigt. Die Lösung erwärmt man weiter auf dem Wasserbad und rührt — wenn die Trübung auftritt — energisch mit einem Glasstab, was die Koagulation beschleunigt. Es ist ganz gleichgültig, ob man die kalte oder die erwärmte Lösung mit Bromwasser versetzt. Der Charakter des erhaltenen Niederschlages ist derselbe; man beschleunigt nur durch das Erwärmen die Bildung des Niederschlages.

Man soll den Bromüberschuß nicht durch Kochen verjagen, weil dadurch eine Peptisation des Niederschlages verursacht wird, die sich später beim Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages ungünstig auswirkt. Man nimmt daher das Becherglas vom Wasserbad und wartet bis zum Absitzen des Niederschlages, was schnell vor sich geht. Dann dekantiert man zuerst den Inhalt des Becherglases und bringt endlich

---

[1]) Bis zum Auftreten der roten Farbe wird so viel Bromwasser verbraucht wie ungefähr der 10fachen Menge der angewendeten 20%igen Kaliumhydroxydlösung entspricht.

den ganzen Niederschlag auf das Filter. Zum Filtrieren werden schnell filtrierende Filter angewendet. Als Waschflüssigkeit dient bis zur Siedehitze erwärmtes Wasser, dem man zuvor ungefähr 5 *ccm* einer 20%igen Ammoniumnitratlösung auf 1 *l* zugefügt hat. Bei Einhaltung dieser Bedingungen geht das Auswaschen schnell vor sich und der Niederschlag hat keine Neigung zum Peptisieren. Das Auswaschen ist beendet, wenn das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gibt. Darauf trocknet man in einem Trockenschrank das Filter samt dem Niederschlag, verascht und glüht, und wägt schließlich den Glührückstand (SnO_2).

In der Tab. I sind die Ergebnisse der Analysen zusammengestellt:

Tabelle I.

Analysenergebnisse bei der Bestimmung des Zinns mittels der Brommethode.

Angewendet Zinn *g*	Gefunden Zinn *g*	im Mittel *g*
0,2630	0,2628	
„	0,2629	0,2630
„	0,2630	
„	0,2633	
0,1315	0,1313	
„	0,1315	0,1314
„	0,1315	
„	0,1315	
0,0657	0,0655	
„	0,0656	0,0656
„	0,0657	
„	0,0657	

Versuche, diese Methode zur Trennung des Zinns vom Antimon anzuwenden, ergaben nicht die erwünschten Resultate. Die alkalischen Lösungen der Antimonsalze geben zwar weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag, die gefällte Zinnsäure okkludiert aber sehr stark Antimon, so daß die Resultate 10—20% zu hoch ausfallen. Die Methode eignet sich also nicht zur Trennung des Zinns vom Antimon.

Es wurde weiterhin der Einfluß der nichtflüchtigen organischen Säuren auf den Verlauf der Reaktion untersucht. In Anwesenheit von Weinsäure und Citronensäure findet die Fällung überhaupt nicht statt. Die Anwesenheit kleinerer Mengen Oxalsäure hat keinen schädlichen Einfluß auf die Fällung.

Es sind nachstehende Analysen ausgeführt worden:

1. 10 *ccm* der oben erwähnten Zinnchlorürlösung wurden mit 10 *ccm* der 20%igen Kaliumhydroxydlösung und 10 *ccm* einer gesättigten Oxal-

säurelösung versetzt und mit Bromwasser gefällt. Es wurden also 0,1315 *g* Zinn angewendet und in zwei getrennt durchgeführten Bestimmungen 0,1316 und 0,1315 *g* Zinn erhalten.

2. 10 *ccm* der Zinnsalzlösung wurden mit 10 *ccm* der 20%igen Kaliumhydroxydlösung und 20 *ccm* einer gesättigten Oxalsäurelösung versetzt; hierauf wurde mit Bromwasser gefällt. Statt 0,1315 *g* Sn wurden in zwei getrennt durchgeführten Bestimmungen 0,1309 und 0,1309 *g* Zinn erhalten. Die Resultate waren also um 0,45% zu niedrig.

Die Bestimmung des Zinns nach dieser Methode hat einen Nachteil, nämlich das Arbeiten mit Bromwasser. Beim Fällungsprozeß kann man unter dem Abzug arbeiten. Es ist aber umständlich, dort die Filtration durchzuführen. Deswegen bemühte ich mich, diesen Übelstand zu beheben.

Die Anwendung von anorganischen Substanzen zur Beseitigung des Bromüberschusses ist hier in Anbetracht des Okklusionsvermögens der Zinnsäure ausgeschlossen. Die Oxalsäure, die leicht durch Brom oxydiert wird, eignet sich auch nicht, weil sie bei Abwesenheit von Brom eine Peptisation der Zinnsäure verursacht und weil ferner das sich entwickelnde Kohlendioxyd leicht die Niederschlagsteilchen mitreißen kann. Dagegen hat, wie oben schon erwähnt worden ist, die Anwesenheit von Oxalsäure vor der Bromwasserzugabe keinen schädlichen Einfluß auf den Charakter des Niederschlages. Ich wandte daher meine Aufmerksamkeit dem Hexamethylentetramin zu, das nach M. Hoehnel[1]) eine leicht zersetzliche Additionsverbindung mit Brom bildet. Diese Substanz hat sich denn auch für unsere Zwecke als brauchbar erwiesen. In Ergänzung der oben beschriebenen Methode verfährt man bei Anwendung von Hexamethylentetramin auf folgende Weise: Nach der Fällung des Zinns mit überschüssigem Bromwasser erwärmt man den Inhalt des Becherglases weiter auf dem Wasserbad und gibt dazu mehrmals je eine Messerspitze Hexamethylentetramin unter Umrühren mit einem Glasstab. Es entsteht dabei ein leichter gelber Niederschlag, der sich an der Oberfläche sammelt. Man soll so viel Hexamethylentetramin zugeben, daß die ganze Flüssigkeit keine gelbe Farbe mehr aufweist. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr 60° erreicht hat, geht der neugebildete Niederschlag in Lösung. Man beschleunigt diesen Vorgang durch tüchtiges Umrühren. Von nun an verfährt man weiter, wie vorhin angegeben worden ist.

Die mit dieser Abänderung erhaltenen Resultate sind in der Tab. II (S. 109) zusammengestellt.

Aus den angegebenen Zahlen ersieht man, daß die Anwendung von Hexamethylentetramin zur Brombeseitigung keinen schädlichen Einfluß auf die Resultate ausübt.

[1]) Arch. der Pharm. 237, 692 (1899).

Tabelle II.

Analysenergebnisse bei der Bestimmung des Zinns mittels der Brommethode. [Zur Beseitigung des Bromüberschusses wird Urotropin (Hexamethylentetramin) verwendet.]

Angewendet Zinn g	Gefunden Zinn g	im Mittel g
0,1315	0,1313	
„	0,1314	0,1314
„	0,1315	
„	0,1315	

Zusammenfassung.

1. Zinn läßt sich aus stark alkalischer Lösung vorteilhaft bei einer Temperatur von über 30° mit Bromwasser fällen.

2. Der Niederschlag entspricht in seinen Eigenschaften der α-Zinnsäure. Er ist zwar gallertartig, läßt sich aber ganz gut filtrieren und auswaschen.

3. Die Methode eignet sich auch zur Fällung des Zinns aus einer Lösung, die geringe Mengen von Oxalsäure enthält. Bei Gegenwart größerer Mengen Oxalsäure gibt die Methode zu niedrige Resultate.

4. Zur Trennung des Zinns vom Antimon eignet sich diese Methode infolge des starken Okklusionsvermögens der Zinnsäure nicht.

Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VI[1]).

Von

V. Njegovan und V. Marjanović.

[Eingegangen am 2. Mai 1939.]

Über die Reinheit des Bariumsulfatniederschlages.

Aus der Tatsache, daß wir beim Fällen des Bariumsulfats aus extremen Konzentrationen auch in Gegenwart wechselnder Mengen verschiedener Ionen immer praktisch genaue Werte erhielten, schlossen wir indirekt auf die Reinheit unserer Niederschläge[2]). In vorliegendem Aufsatz wollen wir aber noch eine Reihe direkter Beweise für unsere Behauptung liefern.

Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt:

[1]) Die früheren Mitteilungen siehe diese Ztschrft. **73**, 271 (1928); **74**, 191 (1928); **82**, 154 (1930); **89**, 112 (1932); **93**, 353 (1933); **108**, 33 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **108**, 33 (1937).

Versuch 1. 3 *g* Natriumcarbonat (zur Analyse Merck) wurden in Wasser gelöst; die Lösung wurde mit einer entsprechenden Menge Salpetersäure (zur Analyse, Kahlbaum-Schering) angesäuert. In dieser Lösung wurde eine Fällung von 0,8 *mg* Silberchlorid erhalten, was 0,6 *mg* Bariumchlorid entspricht.

Versuch 2. Es wurden neun Blindproben nach unserer Vorschrift gemacht, indem je drei Filter (Schleicher & Schüll, 11 *cm*) zusammen verascht wurden. Der Rückstand, der notwendig aus (wasserfreiem) Bariumchlorid bestand, betrug jedesmal etwa 0,5 *mg*. Auf ein Filter entfallen somit etwa 0,2 *mg* adsorbiertes Bariumchlorid. Das Bariumchlorid zersetzt sich bekanntlich etwas beim Glühen, indem es Chlor abgibt. Diese etwaige Zersetzung kann hier offenbar vernachlässigt werden.

Versuch 3. Eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter einer Natriumsulfatlösung von genau bekanntem Gehalt wurde in dunkler Schale bis zur Trockne eingedampft. Zu dem Trockenrückstand wurden 5 *ccm* 10%ige Salzsäure und 5 *ccm* gesättigte Bariumchloridlösung zugesetzt; dann wurde gut durchgerührt und mit 100 *ccm* heißem Wasser verdünnt. Nach 1stündigem Stehen auf dem Wasserbad wurde nach einigen Stunden durch ein Blaubandfilter von Schleicher & Schüll, 11 *cm*, dekantiert; zu dem Rückstand wurden 1 *ccm* konz. Salzsäure und 50 *ccm* kaltes Wasser zugesetzt; nun wurde etwa 30 Min. auf dem Wasserbad stehen gelassen, der Niederschlag wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kaltem Wasser gewaschen. Nachher wurde verascht und im Platinwiderstandsofen von Heraeus geglüht.

Hier und in der Folge sollen die Fehler in ganzen Zahlen je Tausend angegeben werden[1]).

Zu Versuch 3.			Zu Versuch 4.		
SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler	SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,2361	0,2361	0	0,2361	0,2376	+ 6
„	0,2376	+ 6	„	0,2379	+ 7
„	0,2364	+ 1	„	0,2364	+ 1
„	0,2364	+ 1	„	0,2382	+ 9

Diese vier Niederschläge, die etwa 2,3 *g* Bariumsulfat enthielten, wurden mit 3 *g* Natriumcarbonat im Platintiegel aufgeschlossen; dann wurde filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Es ergaben sich 3,2 *mg* Silberchlorid. Auf Bariumchlorid umgerechnet beträgt dies 2,3 *mg* Bariumchlorid. Unter Abzug des Chlorgehaltes der Soda und der Salpetersäure (Versuch 1) und des vom Filter adsorbierten Bariumchlorids ($4 \times 0{,}2$ *mg*) (Versuch 2) verblieben

[1]) Diese Ztschrft. **89**, 113 (1932); **93**, 357 (1933).

0,9 *mg* oder 0,4‰ Bariumchlorid, die im Niederschlag zurückgeblieben sind. Die Voraussetzung, daß das ganze Chlor als Bariumchlorid zurückgeblieben ist, stellt den ungünstigsten Fall dar. Etwa adsorbiertes Natriumchlorid oder gar Chlorwasserstoff würden noch bedeutend kleinere Fehler ergeben.

Bei den Analysenfehlern in der Tabelle zu Versuch 3 wäre auch die im Filter zurückgebliebene Menge Bariumchlorid (0,2 *mg*) zu berücksichtigen, welche aber in diesem Fall verschwindend klein ist.

Versuch 4. Es wurde wie bei Versuch 3 gearbeitet.

In rund 2,3 *g* Bariumsulfat wurden, analog wie bei Versuch 3, nach Abzug des Chlorgehaltes des Natriumcarbonats, der Salpetersäure und des Filterpapiers 2,5 *mg* bzw. 1,1‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 5. Es wurde wie bei den Versuchen 3 und 4 gearbeitet mit dem Unterschied, daß nicht heißes, sondern kaltes Wasser zugesetzt wurde (100 *ccm*). Im Laufe weiterer Analysen hat sich herausgestellt, daß die Temperatur des Wassers hier keine Rolle spielt.

Zu Versuch 5.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,3990	0,3997	+2
„	0,3992	0
„	0,3996	+2

Zu Versuch 6.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,1603	+1
„	0,1602	+1
„	0,1598	−2

In rund 3,0 *g* Bariumsulfat wurden analog wie oben 2,5 *mg* bzw. 0,8‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 6. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie bei dem Versuch 5.

In rund 1,2 *g* Bariumsulfat wurden wie oben 1,3 *mg* bzw. 1‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 7. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie bei den Versuchen 5 und 6, es wurde jedoch durch einen Goochtiegel[1]) filtriert.

Zu Versuch 7.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,3990	0,3988	−1
„	0,3985	−1
„	0,3982	−2

Zu Versuch 8.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,1603	+1
„	0,1602	+1
„	0,1596	−3
„	0,1600	±0
„	0,1598	−2

[1]) Diese Ztschrft. **93**, 355 (1933).

Der Niederschlag war schwer vom Asbest zu trennen und konnte nicht auf seinen Chlorgehalt geprüft werden.

Versuch 8 (vgl. S. 111). Die Versuchsdurchführung war die gleiche wie bei den Versuchen 5 und 6.

In rund 1,9 *g* Bariumsulfat wurden 1,1 *mg* bzw. 0,5‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 9. Die Versuchsdurchführung war die gleiche wie bei den Versuchen 5, 6 und 8.

Zu Versuch 9.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,1598	— 2
„	0,1602	+ 1
„	0,1602	+ 1
„	0,1593	— 5
„	0,1595	— 4
„	0,1597	— 2

Zu Versuch 10.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,1598	— 2
„	0,1600	± 0
„	0,1593	— 5
„	0,1598	— 2
„	0,1598	— 2
„	0,1598	— 2

In rund 2,3 *g* Bariumsulfat wurden 0,9 *mg* bzw. 0,4‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 10. Die Versuchsdurchführung war die gleiche wie bei den Versuchen 5, 6, 8 und 9.

In rund 2,3 *g* Bariumsulfat wurden 0,9 *mg* bzw. 0,4‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 11. Sechs Bariumsulfatniederschläge, die wie oben (Versuch 5—9) erhalten worden waren, wurden bei 105° C getrocknet, vom Filter möglichst getrennt und im Platinwiderstandsofen geglüht. In rund 1,8 *g* Bariumsulfat wurden 1,9 *mg* bzw. 1,1‰ Bariumchlorid gefunden.

Versuch 12. Sechs Bariumsulfatniederschläge (wie beim Versuch 11) wurden zuerst bei 105° C getrocknet, vom Filter getrennt und bei 120° C weiter, bis zur Gewichtskonstanz, getrocknet. Aus rund 2,0 *g* des so erhaltenen Niederschlages wurden 35,3 *mg* Silberchlorid abgeschieden. Wenn diese ganze Chlormenge als Bariumchlorid im Bariumsulfat vorhanden gewesen wäre, so würde sie 24,7 *mg* bzw. 12,4‰ Bariumchlorid entsprechen. Da in dem geglühten Niederschlag (Versuch 11) nur 1,1‰ Bariumchlorid enthalten war, so ist die einzige Schlußfolgerung möglich, daß in diesem Fall nur adsorbierter Chlorwasserstoff vorgelegen haben dürfte, der in der Glühhitze sich verflüchtigt hat[1]). Obige Menge Silberchlorid entspricht also 8,8 *mg* bzw. 4,4‰ Chlorwasserstoff; sie ist aber ganz belanglos, da sie beim Glühen ohnehin fast ganz verschwindet (Versuch 11).

[1]) Diese Ztschrft. **89**, 119 (1932).

Versuch 13. Zur Natriumsulfatlösung wurde noch so viel Eisenchloridlösung zugesetzt, daß ungefähr das Verhältnis Fe:S = 1:2 (wie beim Pyrit) erreicht wurde. In diesem und den folgenden Versuchen (14—17) betrug dieser Zusatz jedesmal 0,0465 *g* Fe. Die Sulfatbestimmung wurde sonst nach unserer ursprünglichen Vorschrift wie oben ausgeführt. Die geglühten Niederschläge waren nicht blendend weiß, sondern von einem ausgesprochen „schmutzigen" Aussehen; nach dem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure wurden sie ganz schwach rosa[1]).

Zu Versuch 13.

SO_4 berechnet *g*	Fe *g*	SO_4 gefunden einfach geglüht *g*	Fehler	SO_4 gefunden abgeraucht *g*	Fehler
0,1601	0,0465	0,1597	— 2	0,1602	+ 1
„	„	0,1597	— 2	0,1599	— 1
„	„	0,1591	— 6	0,1593	— 5
„	„	0,1591	— 6	0,1591	— 6
„	„	0,1589	— 7	0,1589	— 7
„	„	0,1594	— 4	0,1594	— 4

Der erste Niederschlag wurde versuchsweise mit Wasserstoffsuperoxyd abgeraucht, der zweite mit Salpetersäure; die restlichen Niederschläge wurden mit konz. Schwefelsäure abgeraucht.

Die sechs Niederschläge hatten ein Gesamtgewicht von rund 2,3 *g* und enthielten 0,7 *mg* bzw. 0,3‰ Bariumchlorid und 1,7 *mg* bzw. 0,7‰ EisenIII-oxyd. Das Eisen wurde im Sodaaufschluß colorimetrisch mit Rhodankalium bestimmt. Die Werte nach dem Abrauchen unterscheiden sich kaum von den beim einfachen Glühen erhaltenen. Der geringe Chlorgehalt erklärt sich dadurch, daß die ersten zwei Niederschläge eben nicht mit Schwefelsäure abgeraucht waren.

Versuch 14. Die Versuchsdurchführung war genau die gleiche wie

Zu Versuch 14.

SO_4 berechnet *g*	Fe *g*	SO_4 gefunden einfach geglüht *g*	Fehler	SO_4 gefunden abgeraucht *g*	Fehler
0,1601	0,0465	0,1603	+ 1	0,1609	+ 5
„	„	0,1607	+ 4	0,1611	+ 6
„	„	0,1604	+ 2	0,1607	+ 4
„	„	0,1596	— 3	0,1599	— 1
„	„	0,1602	0	0,1602	0

[1]) Diese Ztschrft. **93**, 358 (1933).

beim Versuch 13, wobei alle Niederschläge mit konz. Schwefelsäure abgeraucht wurden.

In 2,3 *g* Bariumsulfat konnte kein Chlor gefunden werden; dagegen ergaben sich 0,5 *mg* bzw. 0,2‰ EisenIII-oxyd. Auch hier liegen die Werte der abgerauchten Niederschläge innerhalb der Fehlergrenzen.

Versuch 15. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie bei den Versuchen 13 und 14, nur mit dem Unterschied, daß nach der Zugabe von 10%iger Salzsäure und Bariumchlorid zuerst ½ Stde. auf dem Wasserbad gehalten wurde. Nach Zugabe von 100 *ccm* Wasser wurde noch ½ Stde. auf dem Wasserbad stehen gelassen. Am anderen Tage wurde dekantiert, mit zwei (nicht wie sonst einem) Kubikzentimeter konz. Salzsäure versetzt, mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, filtriert, verascht und geglüht. Mit Schwefelsäure wurden diese Niederschläge nicht abgeraucht; sie haben ein schmutziges Aussehen, jedoch nicht so stark wie bei den Versuchen 13 und 14.

Zu Versuch 15.

SO_4 berechnet *g*	Fe *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,0465	0,1604	+ 2
„	„	0,1602	+ 1
„	„	0,1609	+ 5
„	„	0,1601	± 0
„	„	0,1604	+ 2
„	„	0,1604	+ 2

Rund 2,3 *g* Bariumsulfat enthielten 6,7 *mg* bzw. 3‰ Bariumchlorid und 0,7 *mg* bzw. 0,3‰ EisenIII-oxyd.

Versuch 16. Das Verfahren wurde gegenüber den Versuchen 13 und 14 insofern abgeändert, als nach dem Eindampfen der gegebenen Lösung zwei Kubikzentimeter konz. Salzsäure (an Stelle von 5 *ccm* 10%iger Salzsäure, wie die ursprüngliche Vorschrift lautet) und 5 *ccm* Bariumchlorid zugesetzt wurden, wobei sich teilweise ungelöstes Natriumchlorid ausschied. Nach 1stündigem Stehen auf dem Wasserbad wurde nach Zugabe von 100 *ccm* kaltem Wasser wieder ½ Stde. auf dem Wasserbad stehen gelassen und dekantiert. Der Rückstand wurde mit 5 *ccm* 10%iger Salzsäure und 50 *ccm* Wasser versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad gehalten. Die geglühten Niederschläge wurden auch hier nicht mit Schwefelsäure abgeraucht.

In rund 1,9 *g* Bariumsulfat wurden 8,1 *mg* bzw. 4‰ Bariumchlorid und 0,4 *mg* bzw. 0,2‰ EisenIII-oxyd gefunden.

In den Versuchen 15 und 16, wo also mehr Salzsäure als üblich genommen wurde, war die Menge des adsorbierten Chlors etwas größer als sonst[1]). Die Fehler sind im übrigen normal.

Zu Versuch 16.

SO_4 berechnet	Fe	SO_4 gefunden	Fehler
g	*g*	*g*	
0,1601	0,0465	0,1612	+7
„	„	0,1610	+6
„	„	0,1591	−6
„	„	0,1598	−2
„	„	0,1607	+4

Versuch 17. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie bei dem Versuch 16, jedoch mit dem Unterschied, daß an Stelle von 2 *ccm* konz. Salzsäure nur 1 *ccm* genommen wurde. Die Niederschläge wurden nach dem Glühen mit Schwefelsäure abgeraucht.

Zu Versuch 17.

SO_4 berechnet	Fe	SO_4 gefunden einfach geglüht	Fehler	SO_4 gefunden abgeraucht	Fehler
g	*g*	*g*		*g*	
0,1601	0,0465	0,1603	+1	0,1609	+5
„	„	0,1607	+4	0,1611	+6
„	„	0,1604	+2	0,1607	+4
„	„	0,1596	−3	0,1599	−1
„	„	0,1602	+1	0,1602	+1

In rund 2,3 *g* Bariumsulfat konnte naturgemäß kein Chlor nachgewiesen werden, während 0,5 *mg* bzw. 0,2‰ EisenIII-oxyd vorhanden waren.

Versuch 18. Es wurden sechs Blindproben, also ohne Natriumsulfat, in Anwesenheit von Eisenchlorid (0,0456 *g* Fe) angestellt. Nach dem Veraschen hinterblieben je Papierfilter durchschnittlich 0,5 *mg* Rückstand ($BaCl_2 + Fe_2O_3$) (siehe Versuch 2). Im gesamten Rückstand von sechs Papierfiltern waren 0,3 *mg* EisenIII-oxyd vorhanden.

Versuch 19. Sechs Proben mit je 0,1601 *g* SO_4 und 0,0456 *g* Fe als EisenIII-chlorid wurden wie oben gefällt und filtriert. Die Filter mit den Niederschlägen wurden bei 120° C getrocknet und die Niederschläge von den Filtern möglichst getrennt. 2 *g* des so gewonnenen Bariumsulfats ergaben 24,8 *mg* Silberchlorid und 0,09 *mg* bzw. 0,05‰ EisenIII-oxyd.

[1]) Diese Ztschrft. **98**, 357 (1933).

Versuch 20. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie beim Versuch 19, nur unter Zusatz von 5 *g* Ammoniumchlorid. Das bei 120° C getrocknete Bariumsulfat (2 *g*) ergab 29 *mg* Silberchlorid und 0,05 *mg* bzw. 0,03‰ EisenIII-oxyd.

Aus den Versuchen 18—20 folgt, daß das ganze bei den Versuchen 13 bis 17 gefundene Eisen nicht vom Bariumsulfat, sondern lediglich vom Filterpapier zurückgehalten worden ist.

Das bei den Versuchen 19 und 20 im Bariumsulfat enthaltene Chlor könnte von adsorbierter Salzsäure oder etwa auch von Ammoniumchlorid stammen (vgl. Versuch 12).

Versuch 21. Die eingedampfte Natriumsulfatlösung wurde mit 5 *ccm* 10%iger Salzsäure und 1 *g* Ammoniumchlorid versetzt und weiter wie üblich behandelt. Die trüben Filtrate wurden durch wiederholtes Aufgießen auf das Filter geklärt.

Zu Versuch 21.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden gewöhnlich geglüht *g*	Fehler	SO_4 gefunden abgeraucht *g*	Fehler
0,1601	0,1591	— 6	0,1597	— 2
„	0,1598	— 2	0,1598	— 2
„	0,1594	— 4	0,1594	— 4
„	0,1589	— 8	0,1589	— 8
„	0,1598	— 2	0,1601	± 0
„	0,1593	— 5	0,1593	— 5

In rund 2,3 *g* Bariumsulfat konnte kein Chlor nachgewiesen werden.

Versuch 22. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie bei Versuch 21, nur waren die Filtrate ausnahmsweise sehr trübe und mußten wiederholt auf das Filter gebracht werden, ehe das Filtrat ganz klar ablief.

Zu Versuch 22.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden gewöhnlich geglüht *g*	Fehler	SO_4 gefunden abgeraucht *g*	Fehler
0,2401	0,2394	— 3	0,2394	— 3
„	0,2391	— 4	0,2391	— 4
„	0,2387	— 6	0,2387	— 6

Versuch 23. Bei sechs Blindproben mit Bariumchlorid und Salzsäure, also ohne Natriumsulfat, wurde durch Filter mit Filterbrei

filtriert. In jedes Filter wurde nämlich vor dem Filtrieren ein mit kaltem Wasser bereiteter Brei aus je einem Blaubandfilter gebracht. Je Stück ergab sich nach der Verbrennung ein Rückstand von 0,2—0,3 *mg* Bariumchlorid (siehe Versuch 2 und 18).

Versuch 24. Sechs Blindproben wie bei dem Versuch 23, aber mit Zusatz von 5 *g* Ammoniumchlorid durch Papierbrei filtriert, ergaben je Stück Filterpapier 0,2—0,3 *mg* adsorbiertes Bariumchlorid.

Versuch 25. Die Versuchsdurchführung wie beim Versuch 24, aber unter Zugabe von 0,0456 *g* Fe als EisenIII-chlorid, ergab je Stück Filterpapier 0,3—0,4 *mg* Rückstand ($BaCl_2 + Fe_2O_3$). Alle Rückstände aus insgesamt 12 Stück Papierfiltern ergaben 0,16 *mg* Fe_2O_3 (siehe Versuch 20).

Versuch 26. Reine Natriumsulfatlösung wurde wie gewöhnlich behandelt und durch Papierbrei filtriert. Die Filtrate liefen sofort klar ab und die Filtration erfolgte schneller als ohne Brei. In diesen und in den folgenden Versuchen wurden die Niederschläge nicht mehr im Platinwiderstandsofen, sondern über einem Mékerbrenner (20 *mm* Durchmesser) mit Tonesse verbrannt.

Zu Versuch 26.

SO_4 berechnet *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,1597	— 3
„	0,1597	— 3
„	0,1604	+ 2
„	0,1598	— 2
„	0,1610	+ 5
„	0,1605	+ 3

Im Bariumsulfat konnte kein Chlor nachgewiesen werden.

Versuch 27. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie beim Versuch 26, aber unter Zusatz von 0,0456 *g* Fe in Form von EisenIII-chlorid. Drei Proben wurden mit und drei ohne Papierbrei filtriert. Die ersten drei filtrierten viel schneller als die letzten drei. Über dem Mékerbrenner verbrannt, waren die Niederschläge schön weiß mit einem ganz schwachen Stich ins Gelbliche.

Zu Versuch 27.

SO_4 berechnet *g*	Fe *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,0456	0,1608	+ 4
„	„	0,1608	+ 4
„	„	0,1602	+ 1
„	„	0,1604	+ 2
„	„	0,1607	+ 4
„	„	0,1602	+ 1

In 2,3 *g* Bariumsulfat fanden wir kein Chlor, dagegen 0,42 *mg* = $0{,}2^0/_{00}$ Fe_2O_3 (aus dem Filter stammend, siehe Versuch 20).

Versuch 28. Die Versuchsdurchführung war dieselbe wie beim Versuch 27, jedoch mit dem Unterschied, daß an Stelle von 5 *ccm* 10%iger Salzsäure 10 *ccm* genommen und 5 *g* Ammoniumchlorid zugesetzt wurden. Die ersten drei Proben wurden mit und die zwei letzten ohne Papierbrei filtriert. Die mit Papierbrei filtrierten sofort klar und viel schneller als jene ohne Brei.

Zu Versuch 28.

SO_4 berechnet *g*	Fe *g*	SO_4 gefunden *g*	Fehler
0,1601	0,0465	0,1599	−1
„	„	0,1606	+3
„	„	0,1607	+4
„	„	0,1599	−1
„	„	0,1598	−2

In 2 *g* Bariumsulfat fanden wir kein Chlor, dagegen 0,32 *mg* = 0,2‰ Fe_2O_3 (aus dem Filter stammend).

Zusammenfassung.

Das nach unserem Verfahren gewonnene Bariumsulfat enthält höchstens 1‰ Bariumchlorid und in Anwesenheit von FeIII-Ion höchstens ganz geringe Spuren (0,01—0,05‰) Fe_2O_3.

Die Methode bewährt sich auch in Anwesenheit großer Mengen von Ammoniumsalzen.

Die Filtration wird durch Anwendung von Papierbrei stark gefördert.

Diese Ausführungen sollen gleichzeitig unsere Antwort auf die Einwendungen von D. Balarew[1]) sein.

Zagreb (Jugoslavien), Institut für analytische Chemie an der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

O. Fuchs.

Qualitative Analyse. Einen Trennungsgang der Kationen ohne Schwefelwasserstoff beschreibt C. J. Brockmann[2]). Nach einem geschichtlichen Überblick über die qualitative Analyse sowie nach einem Hinweis auf die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs entwirft er den aus Tab. I (S. 119/120) ersichtlichen Analysengang der Kationen.

[1]) Diese Ztschrft. **115**, 104, 110 (1938). — [2]) Journ. chem. Education **16**, 133 (1939).

Tabelle I.

+ 6 n - HCl tropfenweise in geringem Überschuß:

Niederschlag I (Gruppe I): $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $(Pb^{\cdot\cdot})$. — Wie üblich zu trennen.

Filtrat II: auf 30 *ccm* einengen; + verd. H_2SO_4 + C_2H_5OH:

Niederschlag II (Gruppe II): $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$. Zweimal mit je 50 *ccm* 4 n-Na_2CO_3-Lösung auskochen und jedesmal filtrieren:

Niederschlag: In wenig warmer, verdünnter Salpetersäure lösen, mit NaOH neutralisieren, mit CH_3COOH ansäuern; + CH_3COONa + n-K_2CrO_4.

Niederschlag II A: $PbCrO_4$, $BaCrO_4$. Mit 5 *ccm* 4 n-NaOH behandeln und filtrieren:

Filtrat II B: + konz. NH_3, erhitzen; + konz. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung erhitzen:

Filtrat III: + 6 n-KOH im Überschuß; kochen zur Verjagung freien Ammoniaks und des Alkohols, + 15 *ccm* 6 n-K_2CO_3; 5 Min. kochen. Nach und nach gibt man 2 g Na_2O_2 hinzu, versetzt mit demselben Volumen an Wasser, kühlt ab und filtriert:

Niederschlag III: Oxydhydrate und Carbonate der Elemente: Hg II, Bi, Cu, Cd, Co, Ni, Fe, Mn, Mg. In wenig heißer 6 n-HNO_3 lösen, gegebenenfalls unter Zusatz einiger Tropfen 20%iger $NaNO_2$-Lösung, und aufkochen. Mit festem Ammoniumcarbonat annähernd neutralisieren und in ein gleiches Volumen erwärmten, konzentrierten Ammoniaks unter Rühren eingießen. + $(NH_4)_2HPO_4$; filtrieren und mit heißem 2%igem Ammoniak auswaschen.

Niederschlag III A (Gruppe IV): $BiPO_4$, $FePO_4$, $MnNH_4PO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$. In wenig konz. HNO_3 unter Zugabe 20%igen Natriumnitrits auflösen und Nitrosen verkochen. Nach und nach fügt man 1 g $KClO_3$ hinzu und setzt das Kochen noch 2–3 Min. fort. Abkühlen; + H_2O; filtrieren:

Filtrat III A 2: + K_2SO_4:

Niederschlag III A 1: MnO_2, identifizieren durch Na_2O_2-$KClO_3$-Perle: Grüne Schmelze:

Niederschlag III A 2: Spuren an $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, wie unter Niederschlag II.

Filtrat III A 2 b: + NH_4OH + 1 g NH_4Cl:

Niederschlag III A 2 b: $Bi(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $FePO_4$, $Mg\,NH_4PO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$. (Warum nicht: $BiPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$? F.). Niederschlag in möglichst wenig HCl lösen und halbieren:

Filtrat III A 2 b β: + Na_2HPO_4, erhitzen; weißer Niederschlag; in CH_3COOH lösen + 0,2 *ccm* Titanreib, + 4 n-NaOH: Roter, flockiger Niederschlag:

Rückstand III B 1 a: HgS. In etwa 10 *ccm* Königswasser lösen: Cl_2, NO_2, NOCl verkochen und in eine $SnCl_2$-Lösung hineinfiltrieren: (grau-) weißer Niederschlag:

Filtrat III B 1 b: + NH_4OH: Tiefblaue Lösung, + CH_3COOH, + $K_4Fe(CN)_6$: Roter Niederschlag (bei Spuren): rötliche Lösung:

Niederschlag III B 1: HgS, CuS. Mit 10 *ccm* verd. HNO_3 kochen:

Filtrat III B 2: + NH_4OH, bis eben alkalisch; einen Niederschlag gegebenenfalls filtrieren; Filtrat: + CH_3COOH, bis sauer, und halbieren:

1. Hälfte: + $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (gelbes Volumen), erwärmen und einige Minuten stehen lassen: roter Niederschlag: $K_2Co(NO_2)_6$. Statt dessen ist auch der Nachweis mit α-Nitroso-β-naphthol zu empfehlen:

2. Hälfte: + alkoholischer Dimethylglyoxim-Lösung + NH_4OH, aufkochen:

Niederschlag III B 3: Rot und Kristallinisch:

Filtrat III B 3: + 2 g NH_4Cl, + NH_4OH + 3%igem H_2O_2, erwärmen. Eingießen in ein gleiches Volumen einer 20%igen Lösung von NH_4ClO_4 in NH_4OH: weißer Niederschlag: $Cd(ClO_4)_2$, $4\,NH_3$. Abfiltrieren, mit 10%igem NH_3 auswaschen. Lösen in 2 *ccm* HCl; + NH_4OH; + 3 *ccm* 30%iger K_2J-Lösung: weißer Niederschlag:

Filtrat IV (Gruppe III): s. Tabelle I, Fortsetzung (S. 120).

Niederschlag III: s. Tabelle I (vorhergehende Seite).

Filtrat IV (Gruppe III): Mit HCl schwach ansäuern; ein entstehender Niederschlag muß sich in überschüssiger Salzsäure wieder auflösen. Einen geringen Überschuß an fester Soda zusetzen und einige Min. aufkochen:

Niederschlag IV A: $Sn(OH)_4$, $HSbO_3$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2[+ xZnCO_3$. O. F.]. In wenig verd. HCl heiß lösen; + 1—2 g Salmiak; + NH_4OH; aufkochen, filtrieren:

Niederschlag IV A 1: $Sn(OH)_4$, $Al(OH)_3$. In HCl lösen und die Lösung halbieren:

1. Hälfte: + Fe; erwärmen und 10 Min. erkalten lassen. Man filtriert in eine gesättigte $HgCl_2$-Lösung: **(Grau-)weißer** Niederschlag: → $Sn^{\cdot\cdot(\cdot\cdot)}$.

2. Hälfte: Vorhandenes Zinn mit Zinkmetall ausfällen; zum Filtrat fügt man: $NH_4Cl + NH_4OH$: **Flockiger, weißer** Niederschlag $(Al[OH]_3)$. Man löst ihn in 5 *ccm* 3n-CH_3COONH_4 + 5 *ccm* 0,1%iger Lösung von „Aluminon". Kräftig durchschütteln und kurze Zeit stehen lassen. Nach Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$-haltigem Ammoniak entsteht ein in alkalischer Lösung unlöslicher, **roter** Niederschlag: → $Al^{\cdots}$.

Filtrat IV A 2: enthält SbV und Zn in ammoniakalischer Lösung. [Letzteres liegt jedoch nicht in der Verbindung: $(NH_4)_2ZnO_2$, sondern als: $Zn(NH_3)_4Cl_2$ vor. O. F.]. Man halbiert die Flüssigkeit:

1. Hälfte: Mit HCl ausäuern, bis eben sauer. Man tauche einen Eisennagel ein, erwärme und lasse 10 Min. erkalten. **Schwarze** Kruste auf dem Eisennagel: ⟶ Sb. Nach Entfernung und Abwaschen des Eisennagels schabt man möglichst viel Antimon ab und löst dieses in: $FeCl_3$ + HCl unter Erwärmen. + $Na_2S_2O_3$, aufkochen: **Zinnoberroter** Niederschlag: → $Sb^{\cdots(\cdot\cdot)}$.

2. Hälfte. + $K_4Fe(CN)_6$: **Weißer** Niederschlag: → $Zn^{\cdot\cdot}$.

Filtrat IV B: Gelbe Farbe deutet auf **Chrom.** Man entnimmt zwei Proben:

1. Probe: + HNO_3, bis sauer; abkühlen; + 1 *ccm* $(C_2H_5)_2O$, + 1 Tropfen 3%iges H_2O_2. Schütteln: **Blaue** Ätherschicht: → $Cr^{\cdots}$.

2. Probe: + HNO_3, bis stark sauer. + 15 *ccm* $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung; zum Sieden erhitzen: → $As^{\cdots}$, $AsO_4^{\prime\prime\prime}$.

Diese werden in sechs Gruppen eingeteilt, deren sechste die „Alkalien" Natrium, Kalium und Ammonium bilden. Auf Ammonium-Ion wird wie üblich in einer Sonderprobe geprüft. Die Prüfung auf Natrium und Kalium kann sowohl in der ursprünglichen Lösung als auch in einer Sonderprobe des Filtrates III vorgenommen werden: Zur Auffindung des Natriums versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Kalilauge, filtriert einen entstehenden Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure an und prüft in bekannter Weise einige Tropfen der Flüssigkeit mit Hilfe der Flammenfärbung. Eine grellgelbe Flamme, die mindestens 5 Sek. anhält, zeigt Natrium-Ion an. Eine andere Probe der Untersuchungsflüssigkeit wird zur Feststellung des Kaliums mit Natronlauge versetzt. Nach Filtration eines gebildeten Niederschlages säuert man die Flüssigkeit mit konz. Salzsäure an und prüft sie unter Zuhilfenahme eines guten Kobaltglases auf die violette Flamme des Kaliums. (Diese Reaktion ist hier jedoch unsicher, zumal eine Natriumverbindung zugesetzt wird. Daher wäre es ratsam, die zuletzt erhaltene salzsaure Lösung noch durch Versetzen mit Überchlorsäure näher zu identifizieren. O. F.)

Die Trennung der als Phosphate vorliegenden Metalle (Wismut, EisenIII, Mangan, Magnesium) aus Niederschlag III A geschieht in der Weise, daß man zunächst Mangan sowie Spuren an Barium, Strontium, Calcium, aus mineralsaurer Lösung abscheidet (Niederschläge III A 1 und III A 2a); zum Filtrat III A 2b gibt der Verfasser Ammoniak und Ammoniumchlorid, um Wismut und Eisen von Magnesium zu trennen. (Diese Methode ist jedoch unstatthaft, da durch die Anwesenheit des Phosphat-Ions das Magnesium als $MgNH_4PO_4$ ausgefällt wird und sich stets in dem wismut- und eisenhaltigen Niederschlag III A 2 bα befindet. Es wird daher kaum möglich sein, Magnesium im Filtrat III A 2bβ nachzuweisen. O. F.)

Im großen und ganzen ist der vom Verfasser aufgestellte Analysengang recht übersichtlich. Weitere Einzelheiten, insbesondere solche über die Konzentrationen der angewe deten Reagenzien, ersieht man aus der Originalarbeit.

W. Krassnowa[1]) ändert den Analysengang der Kationen ohne Zuhilfenahme von Schwefelwasserstoff nach A. Rawitsch[2]). Es wird farbloses Ammoniumsulfid statt des gelben Polysulfids verwendet. Natürlich muß in diesem Fall zweiwertiges Zinn durch Brom in sodaalkalischer Lösung oxydiert werden.

Um Cadmium, Nickel und Kobalt nebeneinander nachzuweisen, wird die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt. In einer Probe fällt nach Sättigen mit Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid aus. In der restlichen Flüssigkeit weist man wie üblich Nickel mit Dimethylglyoxim und Kobalt als gelbes Fischersches Salz $K_3[Co(NO_2)_6]$ nach.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1290 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 131 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **50**, 604 (1911).

Tabelle II.

20—30 *cmm* einer bromwasserstoffsauren, bromhaltigen Lösung an: Se, As, Ge werden bei 95—100° C so lange destilliert, bis ein fester Rückstand in dem Destillationskolben verbleibt:

Rückstand I: Rest der Kationen.

Destillat II: + etwa 1 *cmm* 3 m-NH_2OH, HCl, bis farblos. + 5 *cmm* 3 m-NH_2OH, HCl. In einem mit Messingkappe verschließbaren Mikrokonus 5 Min. im Dampfbad erhitzen; nach dem Abkühlen zentrifugieren:

Niederschlag II A: Se. **Rötlicher** Niederschlag, der bei längerem Erhitzen kompakt und **schwarz** wird. In 5 *cmm* rauchender Salpetersäure warm lösen. + 0,1 *cmm* H_2O. + 2 *cmm* $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung: **Hg_2SeO_3:**

↓

Se.

Zentrifugat II B: + konz. HCl, bis 6 molar an H-Ionen. Mit H_2S-Gas sättigen. Im verschlossenen Konus einige Min. im Dampfbad erhitzen, zentrifugieren:

Niederschlag II B: As_2S_3, GeS_2. Mit 20 *cmm* rauchender Salpetersäure behandeln und im Dampfbad erhitzen, bis die Sulfide gelöst sind. Im Konus, der sich in einem Aluminiumblock befindet, bei 130° C im Luftstrom zur Trockne eindampfen; den Rückstand in 30—40 *cmm* NH_4OH lösen. + 20 *cmm* einer 50%igen Weinsäurelösung + 25 *cmm* m-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung + 25 *cmm* 0,5 m-$MgSO_4$-Lösung. + NH_4OH, bis alkalisch, $^1/_2$ Min. unter Rühren im Dampfbad erhitzen; danach $^1/_2$ Stde. in Eiswasser kühlen. Zentrifugieren und das Zentrifugat über einen Asbestbausch mittels Capillarhebers absaugen:

Niederschlag II B1: $MgNH_4AsO_4$. In konz. HCl lösen; mit H_2S-Gas sättigen und 1 Min. in verschlossenem Konus im Dampfbad erhitzen: **Gelber** Niederschlag:

↓

As.

Zentrifugat II B2: mit 18 m-H_2SO_4 gegen Lackmus neutralisieren; + $^1/_6$ des gesamten Volumens an 18 m-H_2SO_4; mit H_2S-Gas sättigen und einige Min. in verschlossenem Konus im Dampfbad erhitzen: **Weißer** Niederschlag:

↓

Ge.

Zentrifugat II C: enthält Spuren Sn, Sb. H_2S verkochen und Lösung mit Rückstand I zwecks weiterer Untersuchung vereinigen.

Die Trennung der Selengruppe nach A. A. Noyes und W. C. Bray[1]) im mikrochemischen Maßstab beschreiben A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele[2]). Nach ihrer Methode, die in Tab. II (S. 122) wiedergegeben ist, lassen sich noch 5 γ eines jeden der drei Elemente Selen, Arsen und Germanium nachweisen, selbst wenn ein 100facher Überschuß der beiden anderen vorliegt.

Um die Bildung kleinster Mengen an Niederschlägen, wie etwa $MgNH_4AsO_4$ (Niederschlag II B 1), zu beschleunigen, bedienen sich die Verfasser einer recht interessanten Methode. Zu diesem Zweck wird der vibrierende Hebelarm eines gewöhnlichen, elektromagnetischen Türsummers, dessen Schwingungen fast unmerklich sind, mit dem Fällungsgefäß, einem Mikrokonus, verbunden. Sobald jener in Tätigkeit gesetzt wird, bilden sich nach Zugabe des Fällungsmittels in kurzer Zeit gerade solche Niederschläge, die sonst sehr gern zu übersättigter Lösung neigen. Ferner gerinnen unter dieser Bedingung kolloidale Niederschläge leichter, was für die Filtration von Vorteil ist.

Weitere Einzelheiten sowie eine Abbildung findet man in der Originalarbeit.

Über ein Verfahren zur Abtrennung der Phosphorsäure von den Kationen der Ammoniumsulfid- und Erdalkaligruppe berichten D. Barkovic und V. Seifert[3]). Etwa 0,25 bis 0,50 *g* Substanz werden in Salzsäure gelöst; in einer Probe prüft man auf Eisen. Nach Oxydation mit Salpetersäure und nach Verdünnen der restlichen Flüssigkeit auf 100—200 *ccm* fügt man 5—10 *g* Salmiak und einen Überschuß an EisenIII-chlorid, sowie Ammoniak bis zur eben alkalischen Reaktion hinzu. Unter Bedecken des Gefäßes dampft man die Lösung samt Niederschlag während 1—1½ Stdn. auf 20 bis 50 *ccm* ein, was das Mitreißen der Erdalkalien verhindern soll. Nach dem Abkühlen filtriert man den eisen-, aluminium- und chromhaltigen Niederschlag ab und wäscht ihn mit heißem, schwach ammoniumchloridhaltigem Wasser gut aus. Im Filtrat befinden sich neben den Erdalkalien noch Kobalt, Nickel, Mangan und Zink.

Wie die Verfasser bemerken, sollen noch 0,005 *g* jedes der erwähnten Kationen in Gegenwart von 0,5 *g* Natriumphosphat nachweisbar sein, sofern Chloride vorliegen.

Über einen Nachweis des Magnesiums im Gang der qualitativen Analyse berichtet P. Remy-Gennete[4]). Er benutzt die von Schlagdenhauffen[5]) entdeckte und von S. Augusti[6]) modifizierte Reaktion dazu, das Magnesium-Ion aus neutraler oder eben alkalischer Lösung mit Hypojodit nachzuweisen: Zu der konz. Untersuchungslösung, die sich auf einem Uhrglas oder in einem Schälchen

[1]) A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements (1927). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 589 (1937). — [3]) Rad jugoslav. Akad. Znanosti Umjetnosti **241**, 263 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1167 (1938). — [4]) Bul. Soc. chim. de France, Mémoires, (5), **5**, 666 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **18**, 97 (1879). — [6]) Annali Chim. Appl. **24**, 531 (1934); vgl. diese Ztschrft. **104**, 128 (1936).

befindet, gibt man 1 Tropfen kalt bereiteter Hypojoditlösung. Zur Herstellung der letzteren versetzt man eine Jod-Jodkaliumlösung mit Natrium-, Kalium- oder vorteilhafter mit Calciumhydroxyd bis zur blaßgelben Farbe. Bei Gegenwart von Magnesium entsteht eine kastanienbraune Fällung oder Färbung. Die Erfassungsgrenze wird zu 0,000000304 *g* Magnesium angegeben.

Recht interessant ist, daß obige Reaktion durch Zink, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Natrium und Kalium nicht beeinträchtigt wird, während Kobalt-, Nickel-, Mangan-, Aluminium- und Ammonium-, sowie Phosphat-, Oxalat- und besonders Hydroxyl-Ionen einen störenden Einfluß ausüben. Um eine zu große Hydroxyl-Ionen-Konzentration zu vermeiden, empfiehlt daher der Verfasser, gesättigtes Kalkwasser statt der Ätzalkalien zur Herstellung des Hypojoditreagenses anzuwenden.

Um das Magnesium im Filtrat der Ammoniumcarbonatgruppe des Analysenganges nachzuweisen, muß man die Ammoniumsalze entfernen. Der Verfasser schlägt als vorteilhaft vor, letztere in einer Probe durch gesättigtes Kalkwasser zu zersetzen, bis ein geringer Überschuß an Calciumhydroxyd nach Einengen der Flüssigkeit verbleibt. In dieser ist nach Filtration vom Calciumcarbonat wie oben angegeben der Magnesiumnachweis mit dem Hypojoditreagens auszuführen.

Handelt es sich um die direkte Untersuchung des ammoniumsulfidhaltigen Filtrates, so verkocht man nach Ansäuern mit Salzsäure den Schwefelwasserstoff und neutralisiert in einer Probe die freie Säure mit Calciumcarbonat. Nach dem Filtrieren beseitigt man nun die Ammoniumsalze durch Zersetzung mit gesättigtem Kalkwasser, um vorhandenes Magnesium mit obigem Reagens aufzufinden.

Über die Zusammensetzung der Magnesiumverbindung kann der Verfasser wegen ihrer Unbeständigkeit keine genaue Auskunft geben. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Adsorption von elementarem Jod an Magnesiumhydroxyd.

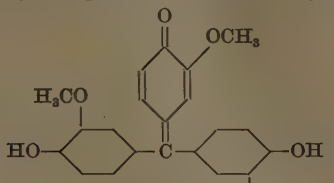
Über die Zuverlässigkeit der Diphenylaminreaktion auf Nitrat- und Nitrit-Ionen berichtet G. I. Barannikow[1]). Nach seiner Ansicht wird das genannte Reagens durch alle Substanzen blau gefärbt, die aktiven Sauerstoff abspalten; zum Beweis führt er die in einer Diphenylaminlösung durchgeführte Elektrolyse an, die anodisch stets Blaufärbung ergibt.

Bekanntlich gelingt der Nitrat- und Nitritnachweis besonders gut in Gegenwart von Chlor-Ionen. Vermutlich bildet sich auch hier durch Oxydation elementares Chlor, das mit Wasser die sehr aktive unterchlorige Säure liefert: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$.

Einen neuen Nitrat- und Nitritnachweis mit Hilfe von Rubrophen bringen L. Szebellédy und J. Jónás[2]). Dieser Farbstoff, dessen Struktur aus der Formel (S. 125) ersichtlich ist, löst sich

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 394 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3922 (1937). — [2]) Pharm. Zentralhalle **79**, 51 (1938).

in Wasser schwer, jedoch sehr leicht in Alkalien mit violetter Farbe. Beim Ansäuern dieser Lösung schlägt die Farbe in Rot um. Zur Bereitung des neuen Reagenses geben die Verfasser folgende Vorschrift: Man



Rubrophen

löst 0,003 *g* Rubrophen in 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, säuert mit 12 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure an und verdünnt die rote Lösung auf 100 *ccm*. Zur Analyse bringt man auf eine Tüpfelplatte in zwei Vertiefungen je 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und mit Hilfe einer Mikropipette je 0,03 *ccm* Reagenslösung, entsprechend 1 γ Rubrophen; nach Mischen mit einem Glasstäbchen erhält man blaß-rosenrote Färbungen. Versetzt man eine der beiden Lösungen mit nitrat- oder nitrithaltiger Flüssigkeit, so tritt nach einigen Sekunden Entfärbung durch Oxydation des Rubrophens ein. Für das Nitrat-Ion beträgt die Empfindlichkeit: 0,6 γ NO_3'.

Wie die Verfasser bemerken, wird obige Reaktion durch die meisten Ionen nicht beeinträchtigt. Natürlich stören gefärbte sowie reduzierende oder das Rubrophen oxydierende Substanzen.

Weitere Einzelheiten findet man in der Originalarbeit.

Ein Verfahren zur Entdeckung von Spuren eines der Anionen: MnO_4', Cr_2O_7'', $Fe(CN)_6'''$ und S_2O_8'' neben größeren Mengen der übrigen Ionen beschreibt L. M. Kuhlberg[1]). Zu diesem Zweck bedient er sich oxydierender und reduzierender Fällungsreagenzien. Näheres ersieht man aus der Originalarbeit.

L. M. Kuhlberg[2]) wendet Tetramethyl-p-phenylendiamin als Reagens zum Nachweis von Spuren einiger oxydierender Kationen an. Da dieses Reagens durch Oxydation eine intensiv violette Farbe liefert, so eignet es sich zum Nachweis von Silber-, QuecksilberI- und -II-Ion, sowie von zweiwertigem Kupfer und dreiwertigem Eisen, wie aus Tab. III hervorgeht.

Tabelle III.

Erfassungsgrenze	Empfindlichkeit: *g* Kation /*ccm* Lösung
0,01 γ $Ag^{\cdot}$	1 : 10^7
0,50 γ $Hg^{\cdot}$	1 : $(2{\cdot}10^4)$
1,00 γ $Hg^{\cdot\cdot}$	1 : 10^5
0,08 γ $Cu^{\cdot\cdot}$	1 : $(5{\cdot}10^4)$
1,20 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	1 : $(8{\cdot}10^4)$

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1130 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4505 (1938). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 567 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2592 (1938).

Methylenblau als Reagens auf vierwertiges Cer verwendet R. A. Reed[1]). Schon L. Passerini und L. Michelotti[2]) geben an, daß Methylenblau nach Zugabe zu einer mineralsauren CerIV-salz-Lösung eine rote Färbung hervorruft; diese Farbe hält jedoch nicht lange an. Der Verfasser modifiziert die Methode in der Weise, daß er im alkalischen Gebiet arbeitet, und zwar empfiehlt er folgende Vorschrift:

45 *ccm* Untersuchungslösung, die sich in einem 50 *ccm*-Neßlerzylinder befinden, versetzt man tropfenweise mit 5 n-Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion. Nach Zugabe eines Tropfens Wasserstoffperoxyd und eines Tropfens wäßriger 0,05%iger Methylenblaulösung schüttelt man die Flüssigkeit gut durch und macht sie mit 5 n-Natronlauge deutlich alkalisch. Hierdurch entsteht bei Anwesenheit von Cer eine charakteristische grüne Farbe; die Empfindlichkeit der Reaktion gibt der Verfasser zu 1 *g* Cer in 10^6 *ccm* Lösung an. Es empfiehlt sich, noch einen Blindversuch mit cerfreier Lösung anzustellen; in dem Fall erhält man eine blaue Färbung, die derjenigen des KupferII-Ions sehr ähnlich ist.

Gestört wird die obige Reaktion durch Quecksilber, Blei, Wismut sowie durch Molybdate; hingegen ist sie so spezifisch, daß selbst Mengen der folgenden Elemente und Verbindungen, die die Cer-Menge 1000fach übersteigen, keinen Einfluß ausüben: Lithium, Kalium, Ammoniak, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium, Thallium, Thor, Zirkon, Arsen, Vanadate und Wolframate. Einige andere Elemente, wie Kupfer, Silber, Zink und Cadmium müssen mit Hilfe von Kaliumcyanid maskiert werden, während Zinn und Antimon durch einen Überschuß an Wasserstoffperoxyd unwirksam werden.

Die Cer-Reaktion wird auch durch die 300fache Menge an Lanthan nicht beeinträchtigt. Säuert man die zu prüfende Lösung mit 5 n-Essigsäure an, so gelingt die Reaktion sogar in Gegenwart der 1000fachen Menge Lanthan. Der Verfasser empfiehlt überhaupt die Ausführung in essigsaurer Lösung, falls Metallverbindungen vorliegen, die durch Natronlauge in unlösliche Hydroxyde umgesetzt werden.

Wenn auch eine quantitative Erfassung des CerIV-Ions nicht möglich ist, so ist obiges Verfahren doch noch empfindlicher und spezifischer als die bekannten Reaktionen von F. Feigl[3]), F. M. Schemjakin[4]) und L. Fernandes[5]).

Einen recht empfindlichen Nachweis des Selens erbringen P. Saccardi und G. Martini[6]). Versetzt man eine Selentetrachloridlösung mit Pyrrol, so entsteht eine braune Färbung, die auch eine quantitative Schätzung zuläßt. Sie ermöglicht noch einen Nachweis von

[1]) Analyst **63**, 338 (1938). — [2]) Gazz. chim. ital. **65**, 824 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 49 (1937). — [3]) Österr. Chem. Ztg. **22**, 124 (1919); vgl. auch diese Ztschrft. **96**, 350 (1934). — [4]) Betriebslaboratorium (russ). **3**, 1090 (1934); Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 272 (1934); vgl. diese Ztschrft. **105**, 456 (1936). — [5]) Gazz. chim. ital. **55**, 616 (1925); vgl. auch diese Ztschrft. **115**, 422 (1939). — [6]) Chimica **13**, 210 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 131 (1938).

0,00004609 *g* Selen in einer 0,00017726%igen Lösung (oder in 26,00 *ccm* dieser Flüssigkeit. O. F.).

Einen neuen mikrochemischen Nachweis des Selens beschreibt M. H. Evans[1]). Bringt man zu einem auf einem Objektträger befindlichen Tropfen der salzsauren Flüssigkeit 1 Tropfen 10%iger Thioharnstofflösung, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der im auffallenden Licht leuchtend rot, im durchfallenden Licht aber dunkelblau bis purpurrot erscheint. Die Empfindlichkeit beträgt 0,01% Se.

Von anderen untersuchten Elementen reagieren nur Gold, Quecksilber, Wismut und Kupfer mit Thioharnstoff, ohne den obigen Nachweis zu stören. So liefert Gold einen dunkelblauen, im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Quecksilber ergibt farblose Krystalle, Wismut eine klare gelbe Lösung, während Kupfer einen im Auflicht weißen, im durchfallenden Licht dunkelbraunen Niederschlag bildet.

Tellur, Zinn, Arsen, Antimon, Molybdän, Blei, Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Chrom und Titan liefern keine wahrnehmbare Reaktion mit 10%iger Thioharnstofflösung.

Über neue organische Reagenzien zur Erkennung einiger Metalle berichten J. W. Smith und H. E. Rogers[2]). Als geeignet fanden die Verfasser wäßrige Farbstofflösungen, die noch eine Erfassung von 0,01 *mg* Metall/*l* ermöglichten. An weiteren Reagenzien wurden n-Schwefelsäure, 6 n-Kalilauge, 5 n-Ammoniumhydroxyd- und 4 n-Sodalösung benötigt. Zur Analyse werden 5—7 *ccm* Metallsalzlösung in Reagensgläsern mit 2—3 Tropfen Farbstofflösung und 10 *ccm* eines der zuletzt erwähnten, anorganischen Reagenzien versetzt.

Behandelt man auf diese Weise eine Silbernitratlösung mit 3 Tropfen Brillantgelb und 10 *ccm* Schwefelsäure, so entsteht ein orangeroter Niederschlag. Eine salzsaure Lösung von AntimonIII-chlorid liefert mit Brillantgelb und Ammoniak eine rosarote bis fahlblaue Fällung, während eine Zugabe von Bordeauxrot eine rosarote Farbe ergibt. Im Gegensatz hierzu liefert vierwertiges Zinn mit letzterem Farbstoff einen weißen Niederschlag; das ZinnII-chlorid entfärbt jedoch das Bordeauxrot völlig. Wie die Verfasser bemerken, ermöglichen diese Reaktionen eine Unterscheidung zwischen Antimon, vier- und zweiwertigem Zinn. Für die Reaktion des Antimons mit Bordeauxrot beträgt die Empfindlichkeit: 0,001 *mg* Antimon/*ccm* Lösung.

Werden Calcium-Ionen in Gegenwart von Brillantgelb als Calciumhydroxyd niedergeschlagen, so wird dieses rosarot gefärbt. Strontium und Barium liefern unter dieser Bedingung orange Fällungen oder Färbungen. Die Empfindlichkeit wird hier zu 0,01 *mg* Metall/*ccm* angegeben.

I. M. Korenman[3]) berichtet über den mikrochemischen Nachweis von Silber, Blei, Wismut, Kupfer, Zinn, Antimon,

[1]) Americ. Mineralogist **22**, 1128 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1167 (1938). — [2]) Journ. chem. Education **16**, 143 (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 308 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3364 (1938).

Nickel und Aluminium, besonders in Blei-, Zinn- und Aluminiumfolien, sowie in Messing und Bronze, welch letztere bequem voneinander unterschieden werden können. In allen Fällen wurden die Reaktionen auf den Metalloberflächen selbst oder mit Feilspänen durchgeführt, deren mittlerer Durchmesser 0,1—0,2 *mm* betrug. Näheres findet man in der Originalarbeit.

Einige mikrochemische, auf katalytischer Wirkung der Chromsäure beruhende Nachweise erbringt R. Lang[1]). Versetzt man eine nicht zu saure, blaue Lösung von Ferriin, einem o-Phenanthrolin-EisenIII-Komplex, mit telluriger Säure, so wird Ferriin nicht zu rot gefärbtem Ferroin (o-Phenanthrolin-EisenII-Komplex) reduziert. Bei Gegenwart einer Spur Chromat-Ion tritt jedoch die Reduktion ein.

An Reagenzien benötigt man eine etwa 0,1 n-Kaliumtelluritlösung (12 *g* K_2TeO_3 „Kahlbaum"/*l*), ferner 2—2,5 n-Schwefelsäure oder stickoxydfreie n-Salpetersäure sowie eine aus 0,01 n-Ferroinlösung darzustellende Ferriinlösung.

Wie der Verfasser näher erläutert, ist Ferroinlösung im Gegensatz zu Ferriinlösung haltbar. Man löst 5,6 *g* manganfreies Ferrum reductum „Kahlbaum" in 100 *ccm* Schwefelsäure von 10 Vol.-% und füllt die Lösung zum Liter auf. 10 *ccm* dieser Flüssigkeit versetzt man nach Zugabe von 90 *ccm* Wasser mit 0,6 *g* Phenanthrolin-Monohydrat, das sich nach Umschwenken rasch löst. 1—2 *ccm* dieser 0,01 n-Ferroinlösung werden zu jedem Versuch mit Natronlauge neutralisiert und nach Ansäuern mit 1—2 *ccm* 2 n-Schwefelsäure mit manganfreiem Bleidioxyd zu Ferriin oxydiert, dessen blaue Lösung nach Filtration sofort zu verwenden ist.

Zur Ausführung der Chromreaktion säuert man zunächst die höchstens 0,5 *mg* Chrom enthaltende Chromatlösung mit 1 *ccm* 2—5 n-Schwefelsäure oder 1 *ccm* n-Salpetersäure an und gibt 2—3 Tropfen Ferriinlösung hinzu. Es ist darauf zu achten, daß die gesamte Flüssigkeit die blaue Farbe des Ferriins beibehält. Versetzt man weiterhin 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumtelluritlösung mit 2 n-Schwefelsäure bis zur Wiederauflösung anfänglich ausgeschiedener telluriger Säure, so entsteht nach Zugabe jener chromat- und ferriinhaltigen Flüssigkeit eine rote Färbung. Je nach der Menge des Chroms sind Reaktionsgeschwindigkeit und Farbtiefe verschieden. Für weniger als 0,005 γ Chrom ist die Farbe noch violettstichig, während eine chromfreie Lösung stets rein blau aussieht. Diese neue Reaktion übertrifft alle bisher bekannten Chromnachweise an Empfindlichkeit, zumal sie auch spezifisch ist. Sie wird um so empfindlicher, je weniger Wasserstoff-Ionen vorhanden sind. Bei Anwendung von nur 0,1 n-Schwefelsäure sind noch 0,00005 γ Chrom in 10 *ccm* Lösung zu erfassen.

Völlig gestört wird der Chromnachweis durch Mangan und Cer, da diese in die Reaktion eingreifen. Vermutlich werden sie durch Chromat-Ion zu höherer Wertigkeit oxydiert und anschließend durch das

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 116 (1938).

Ferroin wieder reduziert, so daß dessen rote Farbe nicht erkannt wird. Vanadin beeinträchtigt ebenfalls die Chromreaktion weitgehend, da die gelbe Farbe der Metavanadinsäure einen störenden Einfluß ausübt. Daher müssen die genannten drei Metalle vorher in bekannter Weise abgeschieden werden.

Weiterhin sind andere stark reduzierende Substanzen und ebenso schwach dissoziierte Säuren, wie etwa Phosphor-, Fluorwasserstoff- und Essigsäure zu entfernen; letztere bedingen nämlich eine Pufferung der Lösungen. Jedoch wird die neue Reaktion durch die Anionen Cl', ClO_3', BrO_3', JO_3' und geringere Mengen von JO_4' nicht beeinträchtigt.

Ein Ersatz der tellurigen Säure durch arsenige Säure führte zu keinem Erfolg, da viele Nebenreaktionen störend eingreifen.

Der Verfasser hat ferner den Versuch unternommen, die von ihm entdeckte Reaktion umzukehren und zum Nachweis von telluriger Säure zu verwenden. Unter Zuhilfenahme einer 0,1 n-Kaliumdichromatlösung und einer 0,2 n-Schwefelsäure gelingt es, noch 0,1 γ Tellur in 10 *ccm* Lösung zu erfassen.

Liegt Tellursäure vor, so wird sie durch Hydrazin und schweflige Säure zu elementarem Tellur reduziert, das durch Salpetersäure wieder zu telluriger Säure oxydiert werden kann.

Recht interessant ist, daß selenige Säure die neue Reaktion nicht beeinträchtigt. Daher ist diese zum Nachweis von telluriger neben seleniger Säure sehr geeignet.

Der Verfasser bringt noch weitere Anwendungen katalytischer Chromreaktionen. Da Brom-Ionen nur langsam durch Spuren von Chromsäure zu Brom oxydiert werden, so wird durch Zusatz von telluriger Säure sofort eine Bromentwicklung eingeleitet. Natürlich kann auch umgekehrt tellurige Säure nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit beträgt für Chrom 2 γ Cr/10 *ccm* und für Tellur 15 γ Te/10 *ccm*.

Ferner kann die Oxydation des Diphenylamins zu Diphenylaminblau zum Chromatnachweis herangezogen werden. Bekanntlich wird Diphenylamin durch Spuren von Chromsäure nur langsam oxydiert. Versetzt man jedoch die zu untersuchende, Diphenylamin enthaltende Chromatlösung mit einem Viertel ihres Volumens an konz. Salzsäure (D 1,19) unter Zugabe eines MnganII-salzes, so tritt sofort Blaufärbung ein. Ebenso kann diese Reaktion unter Zuhilfenahme von arseniger Säure zum Mangannachweis benutzt werden. Auf diese Weise kann man noch 1 γ Chrom bzw. 10 γ Mangan in 10 *ccm* Lösung nachweisen.

Nähere Einzelheiten sowie weitere Beispiele ersieht man aus der Originalarbeit.

Den p_H-Wert benutzen N. A. Tananajew und S. J. Schnaidermann[1]) unter Zuhilfenahme von Indikatoren und Pufferlösungen zur Auffindung einiger Kationen der „zweiten bis fünften Gruppe" des periodischen Systems. In 1—0,01 n-

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 924 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4072 (1937).

Salzlösungen liegt der p_H-Wert zwischen 0 und 7. Für Zink-, Cadmium- und Mangansalz ist der p_H-Bereich $\geqq 6$ charakteristisch. Die p_H-Werte 4 oder 5 oder 6 deuten auf Abwesenheit von Quecksilber, Wismut, Zinn, Antimon, Eisen, Aluminium und Chrom, während das p_H-Gebiet zwischen 4 und 5 auf die Gegenwart von Silber, Quecksilber und Blei schließen läßt. (Hierin liegt ein gewisser Widerspruch; vermutlich handelt es sich im letzteren Fall um QuecksilberI- und im ersten um QuecksilberII-salz. O. F.)

Den mikroskopischen Nachweis einiger Anionen mit Hilfe von ChloropentamminkobaltIII-chlorid oder PurpureokobaltIII-chlorid beschreiben L. K. Yanowski und W. A. Hynes[1]). Zur Prüfung verdampft man die Untersuchungslösungen zusammen mit einer 0,006 m-ChloropentamminkobaltIII-chlorid-Lösung auf einem Objektträger und untersucht die Krystallform unter dem Mikroskop. Zum Vergleich wurde ein Blindversuch mit der Reagenslösung allein ausgeführt, die nach dem Verdampfen Oktaeder bildet. Nachstehende Tab. IV gibt eine Übersicht einiger Anionen; in der dritten Spalte sind die Erfassungsgrenzen erwähnt.

Tabelle IV.

Anion	Krystallform bzw. -bildung	Erfassungsgrenze
C_2O_4'', 1%ige Lösung (15,2 *mg* $Na_2C_2O_4$/*ccm*) ..	farnkrautähnliche Büschel	200 γ C_2O_4''
CrO_4'', 1%ige Lösung (16,7 *mg* K_2CrO_4/*ccm*) ...	Krystallbildung innerhalb 5 Min.	20 γ CrO_4''
BrO_3', 1%ige Lösung (13,1 *mg* $KBrO_3$/*ccm*) ...	strahlenartige Büschel nach 8 Min.	200 γ BrO_3'
SiF_6'', 0,05%ige Lösung .	Stäbchen mit quadratischer Endfläche (Deckfläche)	10 γ SiF_6''
$Fe(CN)_6'''$, 0,5%ige Lösung [6,75 *mg* $K_3Fe(CN)_6$/*ccm*]	Stäbchen, „nach Art eines Meißels" geformt	100 γ $Fe(CN)_6'''$
Sulfosalicylat-Ion, 1%ige Lösung (10 *mg* $H_2C_7H_4O_6S$/*ccm*)	strohhalm-ähnliche Gebilde innerhalb 5 Min.	200 γ $C_7H_4O_6S''$
Xanthat- od. Xanthogenat-Ion, über 1%ige Lösung (17,4 *mg* $KS_2COC_2H_5$/*ccm*)	zugespitzte, „lanzenartige" Krystalle in 6 Min.	200 γ $S_2COC_2H_5'$

Nicht charakteristische Krystallbildungen liefern Alkalicarbonate, -bicarbonate, -jodide, -jodate, -metaphosphate, -tellurite, -wolframate sowie freie Silicowolframsäure.

[1]) Mikrochemie **24**, 1 (1938).

Trübungen verschiedener Dichte, die selbst nach 10 Min. nicht krystallinisch werden, entstehen durch Alkalisalze der Blausäure und EisenII-cyanwasserstoffsäure sowie durch: Alkaliarsenite, -pyrophosphate, -nitroprussid, -silicate, -sulfite, -tellurate, -kobaltIII-hexanitrite, Alkalimetavanadate, -orthovanadate, -molybdate, -phosphormolybdate, -phosphorwolframate; ferner ergeben dieselben Erscheinungen freie Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Benzoesäure sowie Dipikrylamin.

Keine Reaktion wurde erhalten mit freier Bor-, Oxal-, Ameisen-, Wein-, Citronen-, Bernstein-, Äpfel-, Malon-, Naphthion-, Salicyl-, Sulfanil- und Harnsäure. Ein Ausbleiben der Reaktion war auch feststellbar bei Alkalidichromaten, -sulfaten, -bisulfaten, -bisulfiten, -thiosulfaten, -persulfaten, -dithionaten, -monohydrophosphaten, -hypophosphiten, -arsenaten, -pyroantimonaten, -nitraten, -nitriten, -rhodaniden, -bromiden, -chloraten, -fluoriden, -bifluoriden, -permanganaten, -selenaten, -seleniten, -metaboraten, -tetraboraten, -borotartraten, -tartraten, -citraten, -formiaten, -acetaten, -succinaten, -benzoaten, -salicylaten.

Weitere Einzelheiten sowie mikroskopische Bilder findet man in der Originalarbeit.

Eine allgemeine Technik zur Durchführung qualitativer Analysen kleinster Substanzproben (etwa 1 γ) beschreibt A. A. Benedetti-Pichler[1]). Er hält es nicht für richtig, nach empfindlicheren Nachweisen der Elemente zu suchen, da die bisherigen ausreichen; es ist vielmehr von Wichtigkeit, die Geräte zweckmäßiger zu gestalten.

Zur Ausführung von Reaktionen im allerkleinsten Maßstab verwendet man einen Mikrocapillarkonus von 0,5 *cmm* Inhalt, wie aus Abb. 15 hervorgeht. Dieser läßt sich leicht aus einer Glascapillare von 0,5 *mm* lichter Weite herstellen. Zur Beobachtung der meisten Handhabungen bedient man sich eines Mikroskopes mit schwacher Vergrößerung, da das unbewaffnete Auge nicht mehr ausreicht.

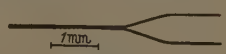


Abb. 15.

Die Zugabe von Lösungen wird durch Mikrocapillarpipetten (micrurgical pipets) bewirkt. Um ein Auslaufen der Flüssigkeiten aus diesen überhaupt zu ermöglichen, drückt man sie aus den Capillaren mit Hilfe einer sehr fein ausgezogenen Spritze.

Hat man die oben erwähnten kleinen Gefäße in die geeignete Lage unter das Mikroskop zu bringen, so benutzt man mechanische, nach drei Richtungen bewegliche Stative sowie Geräte, die mit „Zahnstange und -getriebe" versehen sind.

Der Verfasser bemerkt noch, daß die Glasgeräte, gegebenenfalls mit den Lösungen, in einem feuchten Raum aufbewahrt werden. In diesem befindet sich eine mit Vaseline in etwa 1 *mm* Breite bestrichene Glasplatte, auf der jene Gerätschaften leicht haften und für die Analyse bereit stehen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 483 (1937).

Die Konzentrationen der angewendeten Lösungen liegen in der auch für die Makroanalyse üblichen Größenordnung. Hieraus ergibt sich für die Volumina ein Bereich von 0,001—0,2 *cmm*. Der Verfasser hat daher den Capillarkonus entworfen, während zum Beispiel beiderseitig offene Capillaren zu keinem Erfolg führten.

Auf Grund weiterer theoretischer Überlegungen war anzunehmen, daß die Bildung kleinster Niederschläge sich außerordentlich verzögern würde. Wider Erwarten waren bei Anwendung des Mikrokonus derartige Erscheinungen nicht zu beobachten.

Nach obiger Methode ist es sogar möglich, in 0,01 *cmm* Lösung noch 0,08 γ Antimon von 0,008 γ Wismut mit Hilfe von Schwefelammonium zu trennen und beide Metalle als Sulfide nachzuweisen. Weiterhin gelingt es, noch 0,01 γ Silber als Chlorid nach Auflösen des letzteren in Ammoniak und anschließender Rekrystallisation durch Eingen der Lösung aufzufinden.

Näheres über die in der Mikroanalyse gebräuchlichen Methoden, wie Bemessung fester Substanzen, Gebrauch von Meßcapillaren, Säuberung der Mikropipetten, Behandlung der Lösungen mit Schwefelwasserstoff, sowie zahlreiche Abbildungen findet man in der Originalarbeit.

O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Schnellenbach. R. Klockmann.

Kupfer. Eine Analysenvorschrift für ein Gemisch von Kupferchlorür, Kupferchlorid und freier Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von organischen Substanzen in wäßrigen Lösungen, wie es sich bei der Polymerisation von Acetylen durch Verwendung eines Gemisches von Kupferchlorür, Ammoniumchlorid und Salzsäure ergibt, teilt S. Stepanjan[1]) mit.

5 *ccm* des Gemisches werden schnell in 25 *ccm* kaltes Wasser gegossen und mit n-Kaliumferrocyanidlösung titriert:

$4\,CuCl + K_4Fe(CN)_6 = Cu_4Fe(CN)_6$ (weißer Niederschlag) $+ 4\,KCl$.

Ein teilweise braun ausfallender Niederschlag wird durch starkes Schütteln wieder weiß. Während der in Lösung befindliche Teil des Kupferchlorürs ausgefällt wird, geht eine entsprechende Menge ungelöstes Kupferchlorür in Lösung, wobei die Löslichkeit durch Zusatz von etwas Ammoniumchlorid beschleunigt wird. Das Ende der Titration wird durch Tüpfeln mit Ammoniummolybdatlösung auf Filtrierpapier festgestellt. Solange noch Kupferchlorür anwesend ist, entsteht an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten ein blauer Strich, der bei Ende der Titration ausbleibt. Anschließend wird das Kupferchlorid mit der n-Kaliumferrocyanidlösung titriert:

$2\,CuCl_2 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6$ (brauner Niederschlag) $+ 4\,KCl$.

[1]) Journ. Rubber Ind. **10**, 47 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3632 (1937).

Das Ende dieser Titration wird durch Tüpfeln mit Ferrichloridlösung festgestellt, die mit überschüssigem Kaliumferrocyanid Blaufärbung gibt.

Da die Werte für Kupferchlorid infolge der Oxydation des einwertigen Kupfers etwas zu hoch sind, wird die Titration zweckmäßig im Kohlendioxydstrom durchgeführt. Zur Bestimmung der freien Säure wird eine Probe des Gemisches im 100 *ccm*-Meßkolben mit überschüssiger Kaliumferrocyanidlösung versetzt, dann wird aufgefüllt und nach Schütteln filtriert. In 20 *ccm* Filtrat titriert man hierauf die freie Säure.

Kupfer im Acetylenkupfer bestimmt J. J. Strishewski[1]) durch Oxydation der Kupferverbindungen mittels Bromats und nachfolgende jodometrische Bestimmung des Kupferoxyds. Die Reduktion des Kupfers vor dem Fällen mit Acetylen soll mittels Natriumhydrosulfits erfolgen.

Die jodometrische Kupferbestimmung in Gegenwart von Blei leidet an dem Übelstand, daß der Endpunkt der Titration durch anwesendes gelbes Bleijodid unscharf wird. W. H. Jackson[2]) empfiehlt zur Behebung dieser Störung einen Zusatz von 2—10 *ccm* 1%iger Ammoniummolybdatlösung, wobei der Endpunkt einwandfrei scharf erscheint.

Eine elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Kupfer-Arsenpräparaten beschreiben S. A. Katz und N. S. Arontschikowa[3]). Als Anode wird eine Platinspirale, als Kathode ein Platinnetz verwendet. Elektrolysiert wird bei 70—75°; die Elektrolyse wird bei beginnender Schwärzung des Netzes unterbrochen. Der Säuregehalt soll 10 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100—120 *ccm* Lösung entsprechen. Es wurde eine Kupfersulfatlösung mit wechselnden Mengen Arsensäure untersucht. Bei der Analyse von Parisergrün muß arsenige Säure mit Perhydrol zu Arsensäure oxydiert werden.

Eine kritische Übersicht über die Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Roheisen und Stahl gibt W. Åström[4]). Da es im Stahlwerk auf rasche unkomplizierte Analysenmethoden ankommt, werden die Fällungsmethoden mit Schwefelwasserstoff, Natriumthiosulfat und das teure Salicylaldoxim-Verfahren abgelehnt. Das Verfahren von S. Zinberg[5]) ist wegen der gewichtsanalytischen Bestimmung als Kupferoxyd für kleine Gehalte an Kupfer nicht genau genug. Auch das jodometrische Verfahren[6]) soll erst bei Kupfergehalten von über 0,50% größere Genauigkeit gewährleisten.

Åström geht sodann zurück auf die Arbeiten von F. C. G. Müller[7]) und C. Reinhardt[8]), die zuerst gezeigt haben, daß man beim Lösen von Stahl in stark verdünnter Schwefelsäure das Kupfer quantitativ im Rückstand erhalten kann. Aus dieser Tatsache hat Åström zwei Verfahren der Kupferbestimmung entwickelt, die er ein halbes Jahr lang täglich mit gutem Erfolg angewendet hat.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 562 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3785 (1937). — [2]) Chem. Eng. Mining Rev. **30**, 142 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3665 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 240 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2412 (1938). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 515 (1937/38). — [5]) Diese Ztschrft. **51**, 19 (1912). — [6]) Werkstoff-Handbuch Stahl u. Eisen (1927). — [7]) Stahl u. Eisen **8**, 291 (1888). — [8]) Stahl u. Eisen **9**, 405 (1889).

Verfahren 1a: 2 *g* dünne Späne werden in einer Mischung von 100 *ccm* Wasser und 3—4 *ccm* konz. Schwefelsäure in einem bedeckten 400 *ccm*-Becherglas bei mäßigem Kochen gelöst. Sobald die Probe gelöst ist, filtriert man sofort durch ein Papierfilter und wäscht mit warmem Wasser aus. Das Filter wird getrocknet und im Porzellantiegel verascht. Nach Abkühlung werden 2 *ccm* konz. Salzsäure und einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt; darauf wird einige Minuten erwärmt und Ammoniak im Überschuß zugegeben. Nach dem Filtrieren wird das Kupfer colorimetrisch bestimmt. Die Kupferverluste im Filtrat sind sehr gering, wie die Tabellen im Original über Versuchsreihen bei einfachen Kohlenstoffstählen zeigen, und übersteigen bei höherem Kupfergehalt nicht 0,05% Kupfer.

Verfahren 1b (Schnellbestimmung): 2 *g* dünne Späne werden in einem warmen Gemisch von mindestens 50 *ccm* Wasser und 3—4 *ccm* konz. Schwefelsäure in einem bedeckten Becherglas unter Kochen gelöst. Wenn die Probe fast gelöst ist, wird durch Glaswolle-Asbest filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird in ein kleines Becherglas übergeführt und das Kupfer mit 7 *ccm* konz. Salzsäure und etwa 0,2 *g* Kaliumchlorat unter Erhitzen gelöst. Die Lösung wird ammoniakalisch gemacht, filtriert und der Kupfergehalt colorimetrisch bestimmt. Falls die Probe leicht löslich ist, d. h. sich in 10—15 Min. löst, ist diese Bestimmung in 20—25 Min. durchführbar.

Bei allen Versuchen wurde zur Kontrolle das etwa in Lösung gegangene Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und colorimetrisch bestimmt. Dabei wurden folgende Verluste an Kupfer im Durchschnitt festgestellt:

Bei	Werkstoff	mit	0,010%	Cu	und	10 *g*	Einwage	0,001%	Cu
„	„	„	0,05	„	„	5 *g*	„	0,005	„
„	„	„	0,10	„	„	2 *g*	„	0,01	„
„	„	„	0,50	„	„	2 *g*	„	0,02	„
„	„	„	1,00	„	„	2 *g*	„	0,05	„
„	„	„	3,00	„	„	2 *g*	„	0,10	„

Grobe Späne und schwerlösliche Werkstoffe verlangen während des Lösens einen zeitweisen Ersatz des verdampfenden Wassers, um die Schwefelsäure in gleichbleibender Konzentration zu halten. Kleine Nickelgehalte von weniger als 2 *mg*, die im Rückstand bleiben können, sind ohne Einfluß, wenn man nur eine Genauigkeit von 0,01% Kupfer erhalten will. Dagegen wirkt schon 1,0 *mg* Kobalt störend. Wolfram stört bei der colorimetrischen Bestimmung. Da die nichtrostenden 18/8-Stähle und Wolframstähle nicht in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden können, gibt Åström für diese besondere Arbeitsverfahren an:

Verfahren 2 (für nichtrostende 18/8-Stähle): 2 *g* Stahl werden in etwa 50 *ccm* Salzsäure gelöst und mit 5—6 *ccm* konz. Schwefelsäure bis zur Rauchentwicklung der Schwefelsäure eingedampft. Man nimmt mit 100 *ccm* Wasser auf, kocht zur Lösung der Salze, gibt 2 *g* kupferfreie Stahlspäne zu der Lösung und erwärmt, bis die Späne gerade gelöst sind. Man filtriert den Rückstand ab und behandelt ihn wie bei Verfahren 1a oder 1b. Eine Bestimmung ist in 3 Stdn. ausführbar.

Verfahren 3 (für Wolframstähle): 2 *g* Stahl werden in etwa 30 *ccm* Wasser und 9—10 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst. Man setzt 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,20) zu und dampft bis zur Rauchentwicklung der Schwefelsäure ein. Dann löst man die Salze in 50 *ccm* Wasser unter Erwärmen und filtriert die Wolframsäure ab. Zum Filtrat setzt man 5 *g* kupferfreie Stahlspäne und erwärmt, bis die Späne gerade gelöst sind. Das ausgefällte Kupfer wird nach Verfahren 1a oder 1b bestimmt.

Wichtig ist bei diesen Verfahren die vollständige Entfernung der Salpetersäure, da sich sonst zu niedrige Kupferwerte ergeben.

T. P. Hoar[1]) prüft eine Anwendung seiner kurz vorher mitgeteilten[2]) colorimetrischen Kupferbestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat[3]) zur Schnellbestimmung von Kupfer in unlegierten Stählen. Er greift dabei zurück auf die bekannten Arbeiten von C. Reinhardt[4]), H. Koch[5]), S. Zinberg[6]), F. Mohr[7]), W. B. Price[8]) und E. D. Koepping[9]), die das Kupfer im Stahl von der Hauptmenge Eisen durch Lösen des Stahls in verdünnter Schwefelsäure trennen. Spuren gelösten Kupfers werden mit metallischem Zink oder Aluminium wieder ausgeschieden. Der das gesamte Kupfer, kleine Reste Eisen (als Carbid) und noch ungelöstes Zink oder Aluminium enthaltende Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und das Kupfer nach der modifizierten Natriumdiäthyl-dithiocarbamat-Methode[2]) colorimetrisch bestimmt. Folgende Arbeitsvorschrift wird angegeben: 5 *g* Stahl werden in 80 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:7) in einem 150 *ccm*-Becherglas auf der Eisenplatte gelöst, bis die Gasentwicklung beendet ist (etwa 40 Min.). Es wird auf 150 *ccm* verdünnt, 1 *g* kupferfreies Zink hinzugegeben und so lange gerührt, bis fast alles Zink in Lösung gegangen ist (etwa 5 Min.). (Das Becherglas dürfte wohl zu diesem Zweck etwas zu klein bemessen sein. H. Sch.) Man filtriert rasch durch einen Goochtiegel, wäscht einmal mit kaltem Wasser und bringt den Filterrückstand in das Becherglas zurück. Zum Lösen des Rückstandes wird mit 3 *ccm* konz. Salpetersäure gekocht und nach Zugabe von 0,5 *g* Harnstoff noch weitere 2 Min. zur Zerstörung der salpetrigen Säure gekocht. Nach Abkühlung wird im Meßkolben auf 200 *ccm* aufgefüllt und in einem aliquoten Teil nach der modifizierten Natriumdiäthyl-dithiocarbamat-Methode[2]) das Kupfer bestimmt. Bei sehr kleinen Kupfergehalten ist eine Blindprobe mit den zur Anwendung kommenden Chemikalien unerläßlich.

Der Einfluß der Salpetersäure und auch etwaiger Spuren Arsen auf die colorimetrische Bestimmung wurde untersucht, jedoch eine Störung durch dieselben nicht festgestellt. Die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung mit Natriumdiäthyl-dithiocarbamat wird bei der Erfassung kleiner Kupfermengen der elektrolytischen Bestimmung gleichgestellt. Sie ist viel schneller als diese und ebenfalls besser als die jodometrische

[1]) Analyst **62**, 788 (1937). — [2]) Analyst **62**, 657 (1937). — [3]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **81**, 138 (1930): **97**, 47 (1934). — [4]) Stahl u. Eisen **9**, 405 (1889). — [5]) Diese Ztschrft. **41**, 105 (1902). — [6]) Diese Ztschrft. **51**, 19 (1912). — [7]) Chem. News **6**, 229 (1862). — [8]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 170 (1914); vgl. diese Ztschrft. **58**, 29 (1919). — [9]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 696 (1914).

Bestimmung, die eine restlose Entfernung des Eisens verlangt, da durch die Maskierung des Eisens durch Fluoride die Bestimmung kleiner Kupfermengen ungenau wird.

Als empfindliches Reagens auf Kupfer empfehlen F. P. Dwyer und R. K. Murphy[1]) das Anilinrhodanid, das dem von Kolthoff vorgeschlagenen Pyramidon-Rhodanidreagens gleichwertig oder teilweise überlegen sein soll. Das Reagens, auf dessen sorgfältige Herstellung besonderer Wert zu legen ist, gibt mit Kupfer einen gelben Niederschlag von der Formel $Cu(CNS)_2 . 2\,C_6H_5NH_2$, der noch bei Anwesenheit von 0,5 γ Cu in 1 *ccm* sichtbar ist und unter dem Mikroskop bei stärkerer Vergrößerung charakteristische gelbe Nadeln aufweist. Das Reagens gibt Niederschläge mit Pb, Ag, Hg, Bi, Cr, Al, Cd, Co, Ni, Mn, von denen ein Teil mit Ammoniak entfernt werden kann. Nach Filtrieren und Ansäuern bleibt der Rest komplex in Lösung. Silber wird als Chlorid gefällt, die anderen Metalle reagieren erst bei höheren Konzentrationen durch Bildung weißer oder schwach grüner Niederschläge, die den Kupfernachweis nicht verdecken. Die Verwendung einer einfachen Mischung von Anilin und Ammoniumrhodanid hat eine weit geringere Empfindlichkeit zur Folge. Leider zersetzt sich das Reagens bei längerer Aufbewahrung zu Diphenylharnstoff. H. Schnellenbach.

Eisen. Eine beschleunigte Analyse von Ferrosilicium erreicht A. M. Dymow[2]) durch vorsichtiges anteilweises Eintragen von 0,3 *g* feingepulvertem Ferrosilicium in 30—40 *ccm* einer 15%igen Natron-(Kali-)lauge, die in einer Platinschale auf 60—70° erwärmt worden ist. Die Lösung wird noch 10—15 Min. auf dieser Temperatur gehalten und zum Schluß noch 3—5 Min. lang gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure (1:1) oder Schwefelsäure (1:3) angesäuert, eingedampft und die Kieselsäure in der üblichen Weise zweimal abgeschieden. Dymow empfiehlt diese Lösungsmethode auch zur Bestimmung von Eisen, Aluminium, Calcium, Mangan, Chrom, Titan und Nickel im Ferrosilicium, doch muß die Einwage dann jeweils größer bemessen sein.

Die Bestimmung von Silicium allein und zusammen mit Graphit im Gußeisen beschleunigt I. N. Kriwenko[3]) durch eine kleine Einwage (0,3—0,5 *g*) und eine Absaugvorrichtung für zwei Goochtiegel mit Filtrierpapierschnitzeln als Einlage bei der Kieselsäurebestimmung. Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kieselsäure und Graphit wird ein kleiner Goochtiegel mit dünner Asbestschicht und Porzellanplättchen nicht im Marsofen, sondern in einem gewöhnlichen kurzen Röhrenofen von 42 *mm* Durchmesser mit der gemeinsamen Abscheidung von Kieselsäure und Graphit erhitzt. Die Kohlensäure wird volumetrisch bestimmt und die zurückgebliebene Kieselsäure gewogen.

Ein spektrographisches Verfahren zur Untersuchung von legiertem Gußeisen und Stahl wird von F. J. Oliver[4]) beschrieben,

[1]) Austral. chem. Inst. Journ. Proc. **4**, 334 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 383 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 359 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 361 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365 (1938). — [4]) Iron Age **139**, Nr. 20, S. 25 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 132 (1938).

das sich betriebsmäßig bewährt hat. Die Hauptschwierigkeit, kontrastreiche Platten zu entwickeln, wurde überwunden und dadurch die Möglichkeit gegeben, 25 Bestimmungen im Gußeisen in 25 Min. durchzuführen.

Eine Arbeit von E. W. Koenig[1]) über die Bestimmung von Ferrioxyd in der Feldspatanalyse ist besonders in bezug auf den Aufschluß der Probe bemerkenswert. 3 *g* der fein gepulverten Probe werden in einer 100 *ccm*-Platinschale mit einigen Tropfen Wasser oder besser Alkohol befeuchtet und mit 20 *ccm* 48%iger Flußsäure unter Rühren erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird die Lösung in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben übergeführt, der eine Lösung von 10 *g* Borsäure in 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 100 *ccm* Wasser enthält. Nach Aufkochen und Reduktion des Eisens mit Zinnchlorür wird heiß elektrometrisch mit einer 0,005 n-Kaliumdichromatlösung, die gegen Ferrichlorid eingestellt ist, titriert. Das Eisen kann nach diesem Aufschluß auch titanometrisch bestimmt werden[2]). Zu diesem Zweck wird die aufgeschlossene Substanz mit Kaliumpermanganat oxydiert, der Überschuß an Permanganat durch Kochen zerstört und die Lösung mit 5 *ccm* 25%iger Ammoniumrhodanidlösung als Indikator versetzt. Unter Einleiten von Kohlendioxyd und ständigem Schütteln wird nun langsam mit Titantrichloridlösung bis zum Verschwinden der Rosafärbung titriert. Dabei kann der Säuregehalt der schwefelsauren Lösung zwischen 10 und 90% und die Titrationstemperatur innerhalb 20 und 50° schwanken. Die Zugabe der Titantrichloridlösung muß besonders gegen Ende der Titration sehr langsam (1—2 Tropfen in 30 Sek.) erfolgen. Nach der Zugabe des Indikators soll die Titration sofort einsetzen. Selbstverständlich muß die Borsäure im Verhältnis zur Flußsäure stets im Überschuß vorhanden sein.

Bei der Manganbestimmung in Spezialgußeisen nach dem Natriumwismutatverfahren stellt E. C. Pigott[3]) eine Untersuchung der Zinkoxydtrennung an, da er in ihrer Ausführung die Hauptquelle von Fehlermöglichkeiten sieht. Die von vielen Autoren empfohlene Neutralisation der ursprünglichen sauren Lösung mit Natriumcarbonat und Entfernung kleiner Mengen Chloride, die aus „reinem" Natriumcarbonat stammen, mit Silbernitrat führt nach mitgeteilten Analysen zu viel zu hohen Manganwerten. Als Ursache dieser hohen Werte wurde die lösende Wirkung des Silbernitrats auf Natriumwismutat ermittelt. Eine zum Beweis hergestellte Mischung von Silbernitratlösung und Natriumwismutat erzeugte einen braunschwarzen Niederschlag von Silberwismutat, der sich in verdünnter Salpetersäure in Form eines unbeständigen Komplexes löste und schon in der Kälte eine Ferroammoniumsulfatlösung schnell oxydierte. Aus diesem Grund wurde der Zusatz von Silbernitrat unterlassen und die Einschleppung von Chloriden durch Verwendung von Ammoniak zur Neutralisation vermieden. Daraus

[1]) Journ. Americ. ceram. Soc. **20**, 230 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3205 (1937). — [2]) Journ. Americ. ceram. Soc. **20**, 233 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3205 (1937). — [3]) Analyst **62**, 860 (1937).

ergab sich folgende Arbeitsvorschrift: 2,2 *g* Stahl oder Gußeisen werden in 50 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und mit 3—5 *ccm* Salpetersäure oxydiert. Nach Verdünnung mit kaltem Wasser auf ungefähr 200 *ccm* wird mit Ammoniak (D 0,940) unter kräftigem Schütteln so weit wie möglich neutralisiert, ohne daß ein Niederschlag entstehen darf. Nach Zugabe eines Überschusses einer wäßrigen Zinkoxydaufschlämmung wird im Meßkolben auf 500 *ccm* aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. 250 *ccm* des Filtrats (= 1,1 *g*) werden mit 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und 1 *g* Natriumwismutat versetzt, 3 Min. stehen gelassen, durch ein Asbestfilter filtriert und mit 2%iger Salpetersäure ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 0,1 n-Lösungen von Ferroammoniumsulfat und Kaliumpermanganat titriert. Dann entspricht jeder Kubikzentimeter verbrauchter Ferroammoniumsulfatlösung 0,1% Mangan.

Eine weitere Fehlerquelle wurde an Hand von Analysen in dem hohen Phosphorgehalt von Gußeisen gefunden, durch den Minderbefunde an Mangan auftraten. Als Ursache wurde die chemische Adsorption des Mangans als Pyrophosphat angenommen. Nach erfolglosen Versuchen, das Phosphat als Zirkonphosphat oder mit Meta-Zinnsäure zu entfernen, wurde das Ziel durch doppelte Zinkoxydfällung erreicht. Die zweite Zinkoxydfällung wurde nach Lösen der ersten Fällung in heißer verdünnter Schwefelsäure (1:3) ausgeführt.

Durch diese doppelte Zinkoxydfällung wird das Natriumwismutatverfahren nicht allein für alle gewöhnlichen Gußeisen, sondern auch für Spezialgußeisen, die Chrom, Nickel, Molybdän, Titan, Kupfer, Aluminium, Zirkon, Bor, Cer und Uran als Legierungsbestandteile enthalten, anwendbar. Bei Anwesenheit von Vanadin muß vor der Zinkoxydfällung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden. Die Gegenwart von Kobalt erfordert eine Ausfällung des Mangans als Hydroxyd in den Filtraten der Zinkoxydfällung. Nach Filtration des Hydroxyds wird dieses in schwefliger Säure gelöst, mit einem Überschuß von Salpetersäure versetzt und das Schwefeldioxyd weggekocht.

Zur Beseitigung des alten Übels, daß die Trennung des Eisens vom Mangan durch Fällung als basisches Acetat durch Mitfallen von Mangan beeinträchtigt werden kann, wenn die Lösung zu schwach sauer ist, untersucht R. Höltje[1]) nach Versuchen von A. Scheer den p_H-Gehalt der Lösung, der sich am günstigsten bei der Eisen-Mangan-Trennung auswirkt. Die vollkommenste Trennung wird erzielt bei einem p_H-Wert von 1,9—2,3, den man am sichersten erreicht durch Entfernen des Säureüberschusses nach Brunck durch Abdampfen unter Zusatz von Kaliumchlorid. Gewarnt wird vor dem oft empfohlenen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, der die Oxydation des Mangans verhüten soll. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt sogar merklich oxydierend auf zweiwertiges Mangan, wenn die Ausgangslösung einen p_H-Wert über 2,1 zeigt, der durch Zusatz der üblichen Menge Natriumacetat auf 4,2 anwächst. Nur in stärker saurer Lösung ist das Wasserstoffsuperoxyd

[1]) Angew. Chem. **50**, 910 (1937).

unschädlich, es bringt aber auch keine Vorteile, da unter diesen Bedingungen ohnehin kein Mangan mit dem Eisen ausfällt.

H. Schnellenbach.

Chrom. Zur Chrombestimmung in Ferrochrom bedienen sich G. F. Smith und C. A. Getz[1]) als Aufschlußmittel einer 85%igen Phosphorsäure, die ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Ferrochrom darstellt, und anschließend zur Oxydation eines Perchlorsäure-Schwefelsäure-Gemisches. Dieses Verfahren soll eine Verbesserung gegenüber dem früher üblichen Aufschluß durch die Superoxydschmelze darstellen. *Arbeitsvorschrift:* Die etwa 100 *mg* betragende, hoch- oder niedriggekohlte Ferrochromprobe wird in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben eingewogen und in diesem mit etwa 5 *ccm* einer 85%igen Phosphorsäure versetzt. In den Hals des Kolbens wird mittels eines Platindrahts ein etwa 13—14 *cm* langes Anschützthermometer von 200—250° eingehängt, außerdem wird der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen. Man erhitzt und treibt die Temperatur auf etwa 250°. In der hierzu erforderlichen Zeit (8 bis 10 Min.) hat sich nahezu die gesamte Probe gelöst. Feine, noch ungelöste Ferrochromteilchen geben sich durch starke lokale Gasentwicklung zu erkennen. Nach Beendigung jeder Gasentwicklung werden 15 *ccm* einer Mischung aus gleichen Raumteilen 72%iger Perchlorsäure und 80%iger Schwefelsäure zugegeben, wobei die Temperatur auf annähernd 160° fällt. Der Kolbeninhalt wird wieder auf 210° erhitzt, 5 Min. auf dieser Temperatur gehalten und sodann auf 205° abkühlen gelassen. Bei dieser Temperatur werden 35—40 *mg* fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird unter dauerndem kräftigen Schütteln durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gekühlt, nach 10 Sek. mit 100 *ccm* Wasser verdünnt, weiterhin mit 10 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:4) versetzt und 5 Min. gekocht (vorher entfernt man das Thermometer, das selbstverständlich gut abzuspülen ist). Die siedende Flüssigkeit wird abermals unter fließendem Wasser gekühlt, mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:1) versetzt und mit 0,05 n-Ferrosulfatlösung bis zur gelblichgrünen Färbung titriert, die einer etwa 90%igen Reduktion entspricht. Nun erst gibt man 3 Tropfen 0,025 n-Ferroinlösung hinzu, verdünnt auf 400 *ccm* und titriert mit der Ferrosulfatlösung bis zum Farbumschlag nach Rosa. 1 *ccm* 0,05 n-Ferrosulfatlösung entspricht 0,867 *mg* Chrom[2]). Der wesentlichste Punkt des Verfahrens liegt in der raschen Abkühlung und dem schnellen Verdünnen nach dem Permanganatzusatz. Erfordern diese Operationen mehr als 10 Sek., so sind zu niedrige Ergebnisse zu erwarten. Es empfiehlt sich deshalb, die Arbeitstechnik durch einige Vorversuche zu üben. An Stelle des Permanganats kann bei etwas abgeänderter Arbeitsweise auch Persulfat zugegeben werden. Einzelheiten hierüber sowie über einige apparative Besonderheiten sind aus der Originalarbeit zu ersehen, die auch ausführliches Zahlenmaterial enthält. Die Fehler (Abweichungen vom Mittel) halten sich durchweg in den Grenzen weniger Zehntelprozent.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 378 (1937). — [2]) Die Angabe „8,6666 *mg*" der Originalarbeit beruht auf einem Kommafehler.

Als Farbreagens auf Chromate bzw. Bichromate führt B. K. Nandi[1]) das 8-(Diäthylamino-isopentylamino-)6-methoxy-chinolin (= Plasmochin) an, das bei p_H-Werten unterhalb 6,5 in Gegenwart von Oxalsäure eine purpurrote, allerdings nur bei starker Kühlung für einige Zeit haltbare Färbung ergeben soll. Die Farbstärke ist möglicherweise der CrO_4''- bzw. Cr_2O_7''-Ionen-Konzentration proportional.

K. Barth[2]) bestimmt die Teilchengröße semikolloider, mittelbasischer Chromkomplexe, die nach E. Stiasny für das Zustandekommen technisch brauchbarer Gerbwirkungen besonders wichtig sind, mit Hilfe von Diffussionsmessungen unter Anwendung der Rieckeschen Beziehung $D \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ Zur Molekulargewichtsbestimmung werden außerdem die Dialysekoeffizienten herangezogen, für deren Ermittlung eine besondere, einfache und schnelle Methode ausgearbeitet wird. Auf die zahlreichen gerbereichemischen Gesichtspunkte der Arbeit braucht in diesem Zusammenhang nicht eingegangen zu werden. Von allgemeinerem Interesse ist die Feststellung, daß mit steigender Basizität der Komplexe ein kontinuierliches Ansteigen der Molekulargewichte erfolgt. Dieser Anstieg ist bis zu einer Basizität von 50% nur mäßig, in der Nähe des Ausflockungspunktes dagegen steil. Der steile Anstieg tritt bei Chromsulfat besonders deutlich bei etwa 55% Basizität in Erscheinung. Bei den Chromverbindungen in 33—50% basischen Lösungen liegen die Molekulargewichte bei etwa 400—1000; die Zahl der Cr-Atome je Molekül beträgt etwa 2—6. Einstündiges Erhitzen übt bei den Lösungen mittlerer Basizität keinen Einfluß auf die Molekülgröße aus.

R. Klockmann.

Titan, Uran, Molybdän und Vanadin. Diese Metalle werden durch Zinkamalgam in salz- oder schwefelsaurer Lösung aus den höchsten Wertigkeitsstufen in die niedrigeren von $Ti^{\cdots}$, $Mo^{\cdots}$, $V^{\cdot\cdot}$ und $U^{\cdot\cdot}$ übergeführt, die als starke Reduktionsmittel wirken und deshalb in saurer Lösung leicht mit Jod bestimmt werden können. Gleichzeitig anwesendes Eisen, das vom Zinkamalgam zur zweiwertigen Stufe reduziert wird, reagiert in saurer Lösung mit Jod nicht. Auf dieser Grundlage hat G. A. Pantschenko[3]) folgende Vorschrift entwickelt, um die genannten Elemente neben Eisen zu bestimmen: Die zu untersuchende Lösung wird in einen Meßkolben gebracht. Die Säuremenge ist hierbei so zu bemessen, daß sie $^1/_{10}$ des Gesamtvolumens beträgt, falls Schwefelsäure, $^1/_7$ des Gesamtvolumens, falls Salzsäure verwendet wird. Die Lösung wird zur Marke aufgefüllt und in einem Gefäß besonderer Konstruktion, aus dem die Luft vorher durch Kohlendioxyd verdrängt ist, 25 Min. lang mit Zinkamalgam geschüttelt. Dann pipettiert man mittels einer ebenfalls mit Kohlendioxyd gefüllten Pipette einen aliquoten Teil zur jodometrischen Bestimmung ab. Beim Vergleich mit anderen Methoden findet der Verfasser Abweichungen von nur 0,2—1%, lediglich bei Uran solche bis zu 3%.

[1]) Current Sci. **6**, 156 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1627 (1938). — [2]) Dissertation, Darmstadt 1936. — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 361 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2220 (1937).

E. A. Ostroumow[1]) verfährt zur Bestimmung von Uran, Vanadin und Eisen in der Weise, daß in einem Teil des zu untersuchenden Materials Vanadin nach der Persulfatmethode, in einem anderen Teil Eisen und Vanadin nach A. Zimmermann, in einem dritten Teil Uran, Eisen und Vanadin nach einem etwas abgeänderten Verfahren von K. Someya[2]) (Reduktion mittels Zinkamalgams, anschließend Rückoxydation mit Permanganat) bestimmt werden. Etwa vorhandene organische Stoffe müssen mit Rücksicht auf die Permanganattitration zunächst durch Erhitzen mit Schwefelsäure + Salpetersäure zerstört werden.

Über ein colorimetrisches Verfahren von O. Keune zur Bestimmung von Molybdän in Stählen mittels des Pulfrich-Photometers ist vor einiger Zeit berichtet worden[3]). Nach A. Eder[4]) ist diese colorimetrische Bestimmung mit Rhodanid und ZinnII-chlorid auch ohne vorherige Abtrennung des Eisens möglich, da zwar schon Spuren des letzteren die Farbe des Molybdänrhodanids vertiefen, die Färbung jedoch oberhalb einer gewissen Mindestmenge an Eisen wieder nur dem Molybdängehalt proportional verläuft. Auch Eder benutzt das Pulfrich-Photometer (Zeiss) und Küvetten von 50 *mm* Schichtdicke, er empfiehlt jedoch, abweichend von Keune, mit dem helleren Filter S 47 zu arbeiten. Zur Auswertung der ermittelten Extinktionswerte dient die in Abb. 16 wiedergegebene Eichgerade, die bei Einhaltung der nachstehenden Arbeitsbedingungen für Molybdängehalte von 0,10—0,80% unmittelbar benutzt werden kann[5]). Für Gehalte unter 0,1% verläuft die Eichlinie nicht mehr ganz geradlinig. Die Menge der angewendeten Stahllösung ist alsdann zu erhöhen.

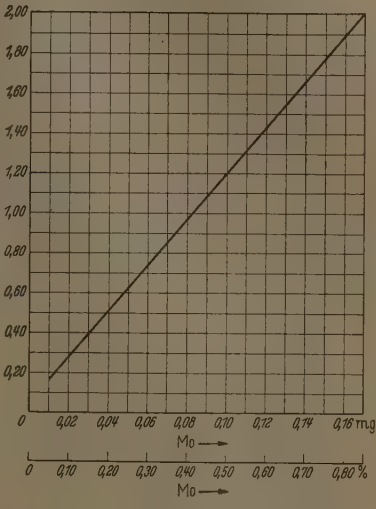


Abb. 16.

Arbeitsvorschrift: 0,5 *g* Stahl werden in 30 *ccm* Schwefel-Phosphorsäure [150 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) + 150 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) + 700 *ccm* Wasser] in einem 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben gelöst, mit

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 754 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1858 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **66**, 281 (1925); **71**, 75 (1927); **75**, 255 (1928); **85**, 197 (1931); **87**, 131 (1932). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **111**, 420 (1937/38). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 185 (1937). — [5]) Die Abszissenteilung „Mo in *mg*" bezieht sich auf ein Lösungsvolumen von 50 *ccm*.

konz. Salpetersäure oxydiert und bis zum deutlichen Abrauchen der Schwefelsäure eingeengt. Die Lösung wird als Stammlösung in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Hiervon werden je 10 *ccm* für die Analyse und die Vergleichslösung in je einen 50 *ccm*-Meßkolben pipettiert. Unter jedesmaligem Umschütteln und Einhalten von Zimmertemperatur werden folgende Reagenzien hinzugefügt:

	Stahllösung *ccm*	Wasser *ccm*	Schwefelsäure (1:1) *ccm*	Natriumrhodanidlösung (250 *g*/*l*) *ccm*	ZinnII-chloridlösung * *ccm*	Insgesamt *ccm*
Analyse	10	20	10	5	5	50
Vergleichslösung	10	25	10	—	5	50

* 100 *g* ZinnII-chlorid + 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19)/*l*, unter Kohlendioxydverschluß aufbewahrt.

5 Min. nach Zugabe des ZinnII-chlorids füllt man die Analysen- und die Vergleichslösung in die Küvetten und mißt die Extinktion. Mit dem Filter S 47 erscheinen beide Halbfelder nicht immer ganz farbgleich. Am besten sind Extinktionen zwischen 0,8 und 1,3 abzulesen. Der Verfasser empfiehlt deshalb, bei kleineren Extinktionen auch den Lichtdurchlaß auf der Analysenseite in geeignetem Maße zu drosseln.

Für Stähle mit Molybdängehalten unter 0,1% gelten die folgenden Lösungs- und Reagensmengen:

	Stahllösung *ccm*	Wasser *ccm*	Schwefelsäure (1:1) *ccm*	Natriumrhodanidlösung (wie oben) *ccm*	ZinnII-chloridlösung (wie oben) *ccm*	Insgesamt *ccm*
Analyse	25	—	10	5	10	50
Vergleichslösung	25	5	10	—	10	50

Die hier gefundene Molybdänmenge ist natürlich mit 0,4 zu multiplizieren.

Bei Stählen mit Molybdängehalten über 0,8% ist aus der Stahl-Stammlösung eine geeignete Zwischenverdünnung herzustellen, von der, wie in obigem Regelfall, für Analyse und Vergleich je 10 *ccm* verwendet werden.

Bemerkungen: Es stören bzw. beeinflussen die Molybdänbestimmung nicht: Aluminium, Titan und Zirkon, Mangan, Nickel und Chrom zum mindesten bei Gehalten unter 30%, Kobalt bis zu 5%, Kupfer bis zu 0,5%. Eine Eigenfärbung von Vanadin macht sich erst störend bemerkbar, wenn die Vanadinmenge mehr als das 5fache des Molybdäns beträgt. Wolfram wird durch die Phosphorsäure in Lösung gehalten. Hierbei ist auf klare Lösung zu achten, da ausgeschiedene Wolframsäure Molybdän einschließen kann. Ein Abrauchen bis zur Salzausscheidung ist zu vermeiden. Größere Mengen ausgeschiedener Kieselsäure sind ebenso wie

Ausscheidungen von Tantal- und Niobsäure nach dem Abrauchen und Verdünnen abzufiltrieren.

Für Stähle mit höheren Gehalten an Vanadin, Kobalt und Kupfer wird ein zweites Verfahren vorgeschlagen, das zweckmäßig auch bei Gegenwart von Tantal und Niob zur Anwendung gelangt: 0,5 *g* Stahl werden in 30 *ccm* Schwefelsäure-Phosphorsäure gelöst; dann wird mit Salpetersäure oxydiert und abgeraucht. Nach dem Erkalten wird mit etwa 50 *ccm* Wasser verdünnt und mit Natronlauge bis nahe zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlags neutralisiert. Man setzt 10 *ccm* EisenII-sulfatlösung (250 *g* $FeSO_4 . 7 H_2O/l$) zu[1]) und gießt die Lösung in 60 *ccm* siedend heiße Natronlauge (160 *g*/*l*), die sich in einem 250 *ccm*-Meßkolben befindet. Man läßt erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert. Bei höherem Molybdängehalt ist nötigenfalls eine Zwischenverdünnung herzustellen. Je 10 *ccm* der Stamm- und der Zwischenlösung werden mit folgenden Reagenzien versetzt und photometriert:

	Stahllösung *ccm*	Wasser *ccm*	Schwefelsäure(1:1) *ccm*	EisenIII-sulfatlösung*[2]) *ccm*	Natriumrhodanidlösung *ccm*	ZinnII-chloridlösung *ccm*	Insgesamt *ccm*
Analyse . . .	10,0	19,8	10,0	0,2	5,0	5,0	50,0
Vergleichslösg.	10,0	24,8	10,0	0,2	—	5,0	50,0

* 145 *g* EisenIII-sulfat $[Fe_2(SO_4)_3 . H_2O]$ + wenig Schwefelsäure/*l*.

Bei Molybdängehalten unter 0,1% sind auch hier wieder 25 *ccm* Stahllösung anzuwenden:

	Stahllösung *ccm*	Wasser *ccm*	Schwefelsäure(1:1) *ccm*	EisenIII-sulfatlösung *ccm*	Natriumrhodanidlösung *ccm*	ZinnII-chloridlösung *ccm*	Insgesamt *ccm*
Analyse . . .	25,0	—	14,5	0,5	5,0	5,0	50,0
Vergleichslösg.	25,0	5,0	14,5	0,5	—	5,0	50,0

R. Klockmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler-Kommerell.

Über den Gebrauch von 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagens auf Carbonylverbindungen veröffentlicht N. R. Campbell[3]) eine Abhandlung. Hinsichtlich der Anwendung dieses Reagenses zur Charakterisierung von

[1]) Bei Abwesenheit von Vanadin kann dieser Zusatz unterbleiben. — [2]) Zur Gültigkeit der Eichgeraden erforderlich. — [3]) Analyst **61**, 391 (1936).

Aldehyden und Ketonen fand der Verfasser häufig unterschiedliche Literaturangaben über die Schmelzpunkte der jeweiligen Kondensationsprodukte. Es werden daher in der Arbeit Tabellen mit Angabe der Farben und der korrigierten Schmelzpunkte vieler, auch zum Teil bisher nicht beschriebener 2,4-Dinitrophenylhydrazone aufgeführt, um eine ausgedehntere Anwendung dieses guten Reagenses zu erleichtern.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird nach der Methode von O. L. Brady[1]) dargestellt; dabei zeigt sich, daß an Stelle des kostbareren reinen Äthylalkohols Isopropylalkohol Anwendung finden kann. Die Dinitrophenylhydrazone werden ebenfalls nach dem von Brady angegebenen Verfahren hergestellt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ohne Schwierigkeit ein reines Produkt. Bei Anwendung von Xylol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln ist meistens ein mehrmaliges Umkrystallisieren erforderlich. Allerdings weist der Verfasser darauf hin, daß bei der Methode von Brady die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Aldolkondensation entsteht.

Besonders beachtet werden die verschiedenen Angaben in der Literatur über den Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons aus Acetaldehyd. Es zeigte sich, daß die von W. M. D. Bryant[2]) erwähnte sogenannte „metastabile Modifikation" aus einem unreinen Produkt von gewöhnlichem Hydrazon besteht; die Verunreinigung ist wahrscheinlich in der Hauptsache durch das Dinitrophenylhydrazon aus Crotonaldehyd verursacht, der bei Anwendung von Schwefelsäure bei der Methode von Brady aus Acetaldehyd entsteht.

A. Piccard und L. Meylan[3]) haben ebenfalls zur Identifizierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine ganze Reihe von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen hergestellt, und zwar durch Mischen von 10 *ccm* einer mit absolutem Methylalkohol auf 50 *ccm* verdünnten Lösung von 2 *g* 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 *ccm* konz. Schwefelsäure mit 15 *ccm* absol. Methylalkohol und einer Lösung von etwas weniger als dem Äquivalent Carbonylverbindung, ebenfalls in Methylalkohol gelöst. Die entstehenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone sind krystalline Verbindungen und stark gefärbt. Im allgemeinen stellten die Verfasser fest, daß bei den verschiedenen Carbonylverbindungen die Hydroxylgruppe verzögernd, Halogen, Methoxyl-, Alkyl- und Arylgruppe sowie Kohlenstoffdoppelbindung beschleunigend auf die Reaktion wirken.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine Arbeit von G. W. Perkins und M. W. Edwards[4]) hingewiesen, über die schon früher in dieser Zeitschrift berichtet worden ist.

Elisabeth Drexler-Kommerell.

Farbreaktionen der Weinsäure, Citronensäure und Aconitsäure wurden von O. Fürth und H. Herrmann[5]) beschrieben. Die Verfasser fanden,

[1]) Journ. Chem. Soc. London **1931**, S. 756. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3201 (1933). — [3]) Americ. Journ. Pharm. **105**, 381 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1678 (1934). — [4]) Americ. Journ. Pharm. **107**, 208 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 218 (1937). — [5]) Biochem. Ztschrft. **280**, 448 (1935).

daß obengenannte Säuren sowie noch verschiedene andere organische Säuren bei Erwärmung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin schöne charakteristische und sehr empfindliche Farbreaktionen geben: Weinsäure gibt smaragdgrüne, Citronensäure carminrote, Aconitsäure violettrote, Tricarballylsäure blaurote, Malonsäure mahagonifarbene, bei Verdünnen mit Essigsäureanhydrid grün fluorescierende Färbung, Äpfelsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure und Itaconsäure geben braune Färbung. Bei derselben Behandlung zeigen Glucose, Schleimsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Asparaginsäure, β-Oxybuttersäure, Milchsäure, Glycerin, Glykolsäure und Oxalsäure keine derartigen Farbreaktionen. Beim Versuch, das Pyridin durch Chinolin, Picolin, Lutidin, Nicotinsäure, Lutidinsäure, Kairin oder Thallin zu ersetzen, traten nur gelbe und braune Farbtöne auf.

Die mit Weinsäure, Citronensäure und Aconitsäure entstehenden Farbstoffe wurden von den Verfassern isoliert und analysiert. Die Farbstoffe sind in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, in Pyridin und Aceton leicht löslich. Molekulargewichtsbestimmungen nach G. Barger bzw. K. Rast[1]) lehrten, daß es sich um sauerstoffempfindliche Kondensationsprodukte hochmolekularer Natur handelt, bei deren Entstehung Dicarbonsäure, Pyridin und Essigsäureanhydrid beteiligt sind. Es handelt sich bei diesen Farbstoffbildungen um zweiphasige Vorgänge, wobei zuerst aus der Dicarbonsäure unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Farbstoffvorstufe entsteht, die dann erst durch Einwirkung von Pyridin in einen Farbstoff umgewandelt wird. Die Farbstoffvorstufen aus Citronen- und Aconitsäure wurden in krystallisierter Form isoliert und analysiert. Die Analysenwerte lassen als Farbstoffvorstufe der Citronensäure acetylierte Dioxycitronensäure, als Farbstoffvorstufe der Aconitsäure ein Aconitsäureanhydrid annehmen.

Die Empfindlichkeit der Farbreaktionen ist sehr groß und läßt sich durch Beobachtung im ultravioletten Licht derart steigern, daß noch die Anwesenheit von 1 γ der genannten Dicarbonsäuren an ihrem gelben Fluorescenzlicht zu erkennen ist.

Im Anschluß an diese Arbeit hat R. Casares[2]) weitere Untersuchungen über die beschriebene Reaktion bei anderen Säuren durchgeführt. Er stellte fest, daß wie die meisten organischen Säuren auch Tartron-, Protocatechu-, Mandel-, Gallus- und Brenztraubensäure sowie Tyrosin mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nur eine unbestimmte braune Farbreaktion geben, während Agaricinsäure eine spezifische, schön violettbraune Färbung und Traubensäure sowie l- und m-Weinsäure dieselbe Färbung wie d-Weinsäure hervorrufen. Weiterhin beobachtete der Verfasser, daß die Ester der Wein- und Citronensäure nicht die für die Säuren charakteristische Farbreaktion aufweisen. Als Farbstoffvorstufe der Weinsäure wurde von Casares Diacetylweinsäureanhydrid angenommen. Ferner wurde der Anteil des Pyridins an der Reaktion näher untersucht, da ja, wie schon Fürth und Herrmann feststellten,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **62**, 51 (1923). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 594 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1981 (1936).

andere Kondensationsmittel ohne Wirkung sind. Der Verfasser beobachtete, daß bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyridintartrat ein roter, isolierbarer Farbstoff entsteht, so daß anzunehmen ist, daß Pyridin nicht als Kondensationsmittel wirkt, sondern selbst an der Reaktion beteiligt ist.

In diesem Zusammenhang wurde eine weitere Arbeit von R. Casares-Lopez[1]) veröffentlicht. Darin zeigt der Verfasser an mehreren Säuren, daß die freien Carboxylgruppen an der Farbstoffbildung nicht beteiligt sind. Die Entstehung des Farbstoffes stellt sich der Verfasser vielmehr so vor, daß zunächst die Hydroxylgruppen der Oxysäuren alkyliert werden, daß dabei die Säure in das Anhydrid übergeführt wird und daß dieses mit Pyridin den Farbstoff liefert.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so groß, daß bei einem Verhältnis Essigsäureanhydrid:Pyridin = 0,5:2,5 bis zu 0,015 *mg* Citronensäure durch Eindampfen auf einem Uhrglas nachgewiesen werden können. Ferner weist der Verfasser darauf hin, daß sich die Reaktion besonders gut dazu eignet, die Entstehung von Citronensäure in Gärungsgemischen zu verfolgen, wobei allerdings die Anwesenheit von Wasser zu vermeiden ist.

Elisabeth Drexler-Kommerell.

Die Bestimmung der Citronensäure in Gegenwart einiger organischer Substanzen beschreiben A. I. Kogan und S. D. Stiepelman[2]). Sie verwenden die Methode der Citronensäurebestimmung nach K. Täufel und F. Mayr[3]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und finden, daß sich bei Gegenwart von Milchsäure, Weinsäure, Glucose und Tannin bei der Oxydation neben Aceton auch Acetaldehyd bildet, der vor der jodometrischen Bestimmung des Acetons in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydiert werden muß, indem das alkalische Destillat mit 25%iger Schwefelsäure angesäuert und so lange mit je 5 *ccm* 5%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt wird, bis die Lösung 15 Min. gefärbt bleibt. Darauf wird der Überschuß an Kaliumpermanganat dadurch entfernt, daß man Ferrosulfatlösung in der Kälte zutropfen läßt, bis Rosafärbung und Mangandioxyd-Niederschlag verschwinden. Nun erst kann die jodometrische Bestimmung durchgeführt werden.

Elisabeth Drexler-Kommerell.

Über die Farbreaktion gewisser Nitroverbindungen führten P. K. Bose und S. Ram[4]) Untersuchungen durch. Im Anschluß an frühere Arbeiten von Bose[5]) wurde festgestellt, daß die Gelbfärbung bei der Benzoldampfbestimmung in Luft nach M. Péronnet und R. Truhaut[6]) durch das als Nebenprodukt anwesende o-Dinitrobenzol verursacht wird.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **284**, 365 (1936). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 568 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 141 (1937). — [3]) Diese Ztschrft. **93**, 1 (1933). — [4]) Journ. Indian. chem. Soc. **12**, 687 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3726 (1936). — [5]) Diese Ztschrft. **87**, 110 (1932); Journ. Ind. chim. Soc. P. C. Rây Commemoration Volume, S. 65 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2710 (1933); Current Sci. **2**, 427 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 118 (1935). — [6]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1464 (1933).

Außerdem untersuchten die Verfasser die Reaktionen zwischen o-Dinitroverbindungen im allgemeinen und alkalischen reduzierenden Substanzen, insbesondere alkalischer Harnsäurelösung. Dabei kamen sie zu folgenden Ergebnissen: 1. Aromatische o-Dinitroverbindungen erzeugen in obengenannten alkalischen Lösungen kirschrote bis indigoblaue Färbungen. 2. Ein Chlor-Rest oder Aminogruppen in Nachbarschaft der Nitrogruppen verhindern die Entwicklung einer anderen Färbung als gelb. 3. Verbindungen mit zueinander p-ständigen NO_2-Gruppen geben ebenfalls gelbe oder braune Färbungen. Diese Färbungen beruhen auf der Bildung o-chinoider aci-Nitrosalze. Genauere Angaben über die Farbreaktionen einzelner Substanzen bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen auf dem Wasserbad sind in der Originalarbeit zu finden.

Elisabeth Drexler-Kommerell.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Marzipan und Persipan. Mit der Marzipan- und Persipanuntersuchung haben sich H. Jesser und E. Thomae[1]) befaßt. Bei der Vorprüfung wird eine Durchschnittsprobe zunächst mikroskopisch auf Stärke geprüft. Weiterhin werden 20—30 *g* der Substanz mit wasserfreiem Natriumsulfat zerrieben und mit Petroläther extrahiert. Von dem nach dem Abdestillieren des Petroläthers erhaltenen Fett schüttelt man 0,5—1,0 *ccm* mit gleichen Teilen Salpetersäure (D 1,4) 10—20 Sek. lang. Aprikosenöl färbt sich orange, Mandelöl bleibt unverändert. — Weiterhin wird auf Invertzucker geprüft. Bei Gegenwart von viel zugesetzter Stärke werden 20 *g* der Masse in Wasser gelöst und im 200 *ccm*-Kolben auf etwa 150 *ccm* gebracht. Man erhitzt dann 10 Min. im siedenden Wasserbad, läßt mehrere Stunden stehen, gibt unter Umschütteln 2 *ccm* 10%ige Tanninlösung, 2 *ccm* Bleiessig und schließlich 20 *ccm* gesättigte Natriumsulfatlösung zu und filtriert nach kurzer Zeit. 1 *ccm* des Filtrates wird mit 5 *ccm* des Kupferreagenses von Stanley-Benedikt (17,3 *g* Kupfersulfat + 115 *g* Citronensäure + 500 *g* Natriumcarbonat zum Liter aufgefüllt) versetzt und 30 Min. auf 37—40° erwärmt. Eine entstandene Trübung oder ein Niederschlag zeigt Invertzucker an. — Bei Gegenwart kleiner Mengen Stärke löst man 20 *g* Substanz in Wasser, bringt in einem 200 *ccm*-Kolben auf 150 *ccm* und gibt am folgenden Tage 5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung (150 *g*/*l*), danach 5 *ccm* Zinkacetatlösung (230 *g*/*l*) sowie 2 Tropfen 30%ige Essigsäure zu. Nach dem Auffüllen auf 200 *ccm* filtriert man mit etwas Kieselgur und führt in 1 *ccm* des Filtrats die Reduktion durch. Das gleiche Filtrat verwendet man zur Dextrinprüfung. Zu 2 *ccm* gibt man 1 Tropfen 25%ige Salzsäure und etwa 18 *ccm*

[1]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1937, S. 283.

96%igen Alkohol. In Gegenwart von Dextrin oder Stärkesirup treten Opalescenz oder Trübung auf. Bei der Hauptprüfung unterscheiden die Verfasser zwei Arbeitsgänge. Arbeitsgang A (bei Abwesenheit von Invertzucker). Es werden bestimmt: Wasser, Asche, Fett, Zucker durch Polarisation vor und nach Inversion, Refraktion des Fettes bei 25°. Arbeitsgang B (bei Anwesenheit von Invertzucker): Außer den bei Arbeitsgang A angedeuteten Bestimmungen wird noch die des Extraktgehaltes der Lösung 1:10 ausgeführt, indem man die Dichte des durch Ferrocyankalium geklärten Filtrates (siehe oben) bestimmt und gleichzeitig die Dichte des Gemisches von 5 *ccm* Ferrocyankaliumlösung + 5 *ccm* Zinksulfatlösung zu 200 *ccm* auffüllt. R. Strohecker.

Bestimmung von Rohfaser bzw. Cellulose. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser bzw. Cellulose in Lebens- und Futtermitteln beschreiben Y. C. Tang, W. H. Yen und H. C. Hsü[1]). Für die Ausführung der Bestimmung wird die in Abb. 17 dargestellte Aufschlußflasche verwendet. Für jedes Gramm Aufschlußgut nimmt man 20 *ccm* einer 1,5%igen Chlordioxydlösung und 1 *ccm* einer 30%igen Pyridinlösung. Fetthaltige Stoffe werden in der Aufschlußflasche durch dreimaliges Zentrifugieren mit Äther entfettet und dann der Chlordioxydbehandlung unterworfen. Stärkehaltige Substanzen erhitzt man zur Entfernung der Stärke längere Zeit in der Aufschlußflasche im Wasserbad mit 0,1 n-Salzsäure. Nach dem Erkalten neutralisiert man fast mit 0,1 n-Natronlauge. Dann wird zentrifugiert, und das Zentrifugat wird mit destilliertem Wasser unter Zentrifugieren ausgewaschen. Der ausgewaschene Rückstand wird dem Einstufenverfahren unterworfen. Die in der beschriebenen Weise vorbehandelte Substanz wird dreimal mit 0,05 n-Natronlauge zentrifugiert. Waschlauge und Waschwasser werden jedesmal durch einen gewogenen Glasfiltertiegel filtriert. Der beim Zentrifugieren erhaltene Rückstand wird über Nacht in der Aufschlußflasche mit 0,05 n-Natronlauge gerührt, wobei neben Oxydationsprodukten des Lignins und den leichtlöslichen Skelettsubstanzen auch stickstoffhaltige Stoffe entfernt werden. Der Glasfiltertiegel wird über Nacht gleichfalls in 0,05 n-Natronlauge gestellt. Am nächsten Tage wird durch den Glastiegel filtriert, gründlich gewaschen, im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd und dann im Hochvakuum bei 78° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält so die Rohfaser, aus der man durch Abzug von Mannan, Xylan, Cutin usw. die Cellulose ermitteln kann. R. Strohecker.

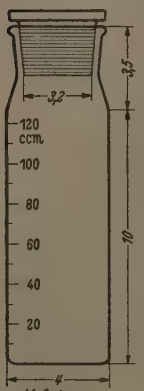


Abb. 17.

Die Bestimmung der Gesamtmenge an schwefliger Säure in Nahrungsmitteln nehmen S. Weissman und Je. Swerewa[2]) in folgender Weise

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 346 (1937). — [2]) Konserven-Ind. (russ.) 27 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1909 (1937).

vor: 20 *g* Substanz werden in einem Kolben mit 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* sirupöser Phosphorsäure versetzt. Der Kolben wird dann mit einem vertikal stehenden Kühler verbunden, dessen oberes Ende in ein Kölbchen mit 5 *ccm* 3%iger neutraler Wasserstoffsuperoxyd-Lösung eintaucht. Nach 5—7 Min. langer Destillation legt man frisches Wasserstoffsuperoxyd vor und erhitzt weiter 2—3 Min. Man titriert dann den Inhalt der Vorlagen mit 0,1 oder 0,01 n-Kalilauge gegen Bromphenolblau. Bei Gärprodukten legt man 10 *ccm* 3%ige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung vor und versetzt das Destillat bei Halbprodukten mit 25—30 *ccm*, bei Fertigwaren mit 2—4 *ccm* Benzidinchlorhydrat. Die Mischung wird zentrifugiert, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral ist. Man titriert dann das Benzidinsulfat mit 0,1 n- oder 0,01 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein.

R. Strohecker.

Über Speiseeisuntersuchungen liegt eine Arbeit von W. Stoldt[1]) vor. Der Verfasser erkennt der Bestimmung der Keimzahl und der Prüfung auf Bakterium coli keinen besonderen Wert zu. — Zum schnellen Nachweis von künstlichem Farbstoff werden 5—10 *ccm* Eismasse mit der gleichen bis doppelten Menge Alkohol versetzt und mit rauchender Salzsäure stark angesäuert. Bei Abwesenheit von künstlichem Farbstoff wird keine Farbänderung beobachtet. Zur Fettbestimmung wird folgendes Verfahren empfohlen: 25 *g* Speiseeis werden im 250 *ccm*-Becherglas mit 20 *ccm* Wasser, 30 *ccm* Salzsäure (D 1,125) und etwas Bimsstein unter Umrühren bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt. Man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und kocht dann noch etwa 20 Min. Hierauf filtriert man durch ein feuchtes Filter und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus. Das Filter wird dann zusammengefaltet, getrocknet und 2 Stdn. im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Man wägt den erhaltenen Ätherauszug nach dem Trocknen bei 105°. In dem Fett kann die Makro- oder Mikrobuttersäurezahl bestimmt werden. Zur Ermittlung der Eimenge wird die Lecithinphosphorsäure-Bestimmung herangezogen unter Verwendung nachstehender von K. Wredе[2]) angegebenen Tabelle:

100 *mg* P_2O_5	und	darunter:	0	Eier			
200 „	„	„	1	Ei	bzw.	45 *g*	Vollei
300 „	„	„	2	Eier	„	90 *g*	„
400 „	„	„	3	„	„	135 *g*	„
500 „	„	„	4	„	„	180 *g*	„
600 „	„	„	5	„	„	225 *g*	„
700 „	„	„	6	„	„	270 *g*	„
800 „	„	„	7	„	„	315 *g*	„

R. Strohecker.

Untersuchung von Essig. Mit den Kennzahlen des Weinessigs, besonders im Hinblick auf rumänische Weinessige, hat sich A. Schmidt[3]) befaßt. In Rumänien darf als Speiseessig nur noch Wein-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 329 (1937). — [2]) Deutsche Nahrungsm.-Rdsch. (1934), S. 131. — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 441 (1937).

essig, und zwar in einer Stärke von mindestens 3% und höchstens 9% verkauft werden. Zur Charakterisierung der Weinessige empfiehlt der Verfasser die Bestimmung der Sauerstoffzahl, der Jodzahl und des Gehaltes an Acetylmethylcarbinol. Glycerin-, Extrakt- und Esterzahlbestimmung haben weniger Bedeutung. Als unterste Grenze fordert der Verfasser für die Sauerstoffzahl mindestens 8 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, für die Jodzahl 90 *ccm* 0,01 n-Jodlösung und einen Gehalt an Acetylmethylcarbinol von mindestens 60 *mg/l*. — Zur Bestimmung der Oxydationszahl werden 50 *ccm* Weinessig unverdünnt oder verdünnt nach Zusatz von Schwefelsäure bis zur bleibenden Rotfärbung mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Rotfärbung mindestens 2 Min. bestehen bleibt. Die Jodzahlbestimmung wird in 25 *ccm* Essig ausgeführt, indem man im alkalischen Medium 0,01 n-Jodlösung einwirken läßt und den Jodüberschuß mittels 0,01 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der Jodüberschuß soll mindestens 25% betragen. 3%ige Essige benötigen 150 *ccm* Jodlösung. Der Gehalt an Acetylmethylcarbinol wird nach einer etwas abgeänderten Methode von E. Arbenz[1]) und J. Pritzker[2]) bestimmt. Die Abänderung besteht darin, daß das bei der Einwirkung auf Fehlingsche Lösung gebildete Kupferoxydul in einem spitzen Zentrifugierröhrchen durch wiederholtes Ausschleudern gesammelt wird. Anschließend wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bei 30—40° getrocknet und dann gewogen. — Bei Verschnitten mit Spritessigen ist in erster Linie der Gehalt an Acetylmethylcarbinol heranzuziehen.

Zur Alkoholbestimmung in Essig werden nach A. V. Sassi, N. Florentino und J. C. Migliaro[3]) 25 *ccm* der Lösung mit 50 *ccm* 0,01 n-Jodlösung versetzt und mit konz. Kalilauge neutralisiert. Nach 15 Min. langer Einwirkung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Thiosulfat zurücktitriert. Es werden nur Vergleichswerte erhalten.

R. Strohecker.

Die Bestimmung von Vitamin C. Zur Bestimmung des gesamten Gehaltes an Vitamin C in Lebensmitteln haben P. N. Sen-Gupta und B. C. Guha[4]) mehrere titrimetrische Methoden nebeneinander ausgeführt. Bei der ersten Methode wurde mit Trichloressigsäure behandelt, im zweiten Falle mit Trichloressigsäure und Salzsäure, weiterhin wurde verschieden lang in Gegenwart von Kohlendioxyd oder Stickstoff erhitzt und schließlich wurde mit Schwefelwasserstoff in der Kälte und in der Wärme (15 Min. im Wasserbad) behandelt. Das zuletzt genannte Verfahren liefert die höchsten Werte.

G. L. Mack und D. K. Tressler[5]) haben die Tillmans-Methode zur Bestimmung der Ascorbinsäure bei der Bestimmung von Vitamin C

[1]) Mitt. Lebensm. Unters. u. Hyg. **15**, 52 (1924); vgl. diese Ztschrft. **72**, 335 (1927). — [2]) Mitt. Lebensm. Unters. u. Hyg. **25**, 101 (1934). — [3]) Ind. y Quim. **2**, 8 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2457 (1938). — [4]) Journ. Indian Chem. Soc. **14**, 95 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1395 (1937). — [5]) Journ. biol. Chemistry **118**, 735 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1395 (1937).

in Gemüsen kritisch beleuchtet. Zur Extraktion der Ascorbinsäure empfehlen die Verfasser die Verwendung einer starken Säure (5% Schwefelsäure +2% Phosphorsäure), um enzymatische Wirkungen zu verhindern. Auf diese Weise erübrigt sich die Behandlung mit Schwefelwasserstoff. In schwach saurer Lösung führt eine längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Reduktion auch anderer Stoffe als Dehydroascorbinsäure. Starke Säure verhindert die Einwirkung dieser Stoffe auf die Farbstofflösung. Die nach dem Erhitzen eines wäßrigen Extraktes beobachtete scheinbare Zunahme an Ascorbinsäure ist auf deren Abbauprodukte zurückzuführen.

Auch Leslie J. Harris[1]) hat sich mit der Titrationsmethode zur Bestimmung von Vitamin C befaßt. Der Verfasser hält die Behandlung mit Quecksilber und Schwefelwasserstoff in der Regel für zwecklos. Auch das Arbeiten mit einer Chloroformschicht empfiehlt sich nur bei tiefgefärbten Auszügen. Die Fällung der Proteine durch Metaphosphorsäure an Stelle von Trichloressigsäure ist zur Stabilisierung des Vitamins C vorzunehmen, wenn sich die Titration aus irgendeinem Grunde verzögert. Bezüglich der Unterscheidung des Vitamins C von anderen reduzierenden Stoffen wird u. a. auf die Titration bei 0° hingewiesen.
R. Strohecker.

Phosphorsäureanhydrid in Nahrungsmitteln bestimmt I. Napoli[2]) mit Hilfe des photoelektrischen Colorimeters nach B. Lange. Hierzu werden 2—18 *ccm* der genau gemessenen Phosphatlösung mit 1 *ccm* schwefelsaurer Ammoniummolybdatlösung und 0,5 *ccm* einer Lösung von 0,2 *g* p-Phenylendiamin oder auch Dimethyl-p-phenylendiamin und 2 *g* Natriumsulfit in 50 *ccm* Wasser versetzt. Man verdünnt dann auf 10 bis 20 *ccm*, wobei unter Umrühren nach 5—10 Min. eine deutliche Färbung entsteht, die nach 30 Min. gemessen wird. Durch Erwärmen auf 40° kann die Reaktion beschleunigt werden. R. Strohecker.

Bei Untersuchungen über die Prüfung von Safran auf Zuckerzusatz erwähnt Thure Sundberg[3]), daß Safran außer durch Zucker auch durch Nitrat und Borat verfälscht wird. R. Strohecker.

Untersuchung von Kakao, Schokolade, Kaffee und Tee. Th. v. Fellenberg[4]) hat sein in die 3. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommenes Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von Lactose und Saccharose in Milchschokolade etwas modifiziert. *Arbeitsvorschrift:* 5 *g* geraspelte Schokolade werden in einem 30 *ccm*-Kölbchen mit 50° warmem Wasser bis zur richtigen Verteilung geschüttelt, dann wieder abgekühlt und in einem 500 *ccm*-Meßkolben auf 450 *ccm* verdünnt. Hierauf setzt man 7,5 *ccm* Fehlingsche Kupferlösung und unter Umschütteln 12,5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zu und füllt auf. a) Lactosebestimmung: In 100 *ccm* des Filtrates wird nach Zusatz

[1]) Chem. Trade Journ. chem. Eng. **101**, 71 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2281 (1937). — [2]) Annali Chim. Appl. **27**, 258 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2764 (1937). — [3]) Tekn. Tidskr. **67**, 41 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2090 (1937). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 73 (1937).

von 50 *ccm* Fehlingscher Lösung der Milchzucker in der üblichen Weise bestimmt (6 Min. Kochen). b) Saccharosebestimmung: Weitere 100 *ccm* des Filtrates werden mit 2 *ccm* n-Salzsäure 30 Min. in ein siedendes Wasserbad gebracht, nach dem Abkühlen mit 2 *ccm* n-Natronlauge versetzt und auf 200 *ccm* aufgefüllt. 50 *ccm* (entsprechend 0,25 *g* Milchschokolade) werden in der gewohnten Weise nach Fehling behandelt (2 Min. Kochen). Aus den erhaltenen Cuprooxyd-Werten ermittelt man die Rohlactose bzw. den Rohinvertzucker in Prozenten. Berechnung: Durch Multiplikation mit 0,625 rechnet man die Rohlactose zunächst auf Invertzucker um und zieht diesen Wert vom Rohinvertzucker ab. Die erhaltene Differenz, der Reininvertzucker, liefert nach Abzug von 5% den Prozentgehalt an Saccharose. Durch Multiplikation des Reininvertzuckers mit 0,009 und Subtraktion dieses Wertes von der Rohlactose wird der Einfluß der Saccharose auf die Reduktion vor der Inversion ausgeschaltet. Um die reduzierenden Substanzen des Kakaos zu berücksichtigen, zieht man ferner bei gewöhnlicher Milchschokolade 0,2, bei bitterer Milchschokolade und bei Rahmschokolade 0,45 ab. Der Differenzwert ergibt die Prozente Lactose.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung eines Schalenzusatzes in Kakao und Schokolade beschreibt Dorothea Herrmann[1]): 0,5 *g* fettfreie Kakaotrockenmasse werden in einer Porzellanschale mit 25 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* verd. Salzsäure 2 Min. gekocht. Die Mischung wird in einem 150 *ccm*-Becherglas mit Wasser aufgefüllt. 1—2 Stdn. läßt man absitzen. Man füllt damit dann ein Zentrifugierröhrchen (Marke bei 30 *ccm*, mit Ausguß), zentrifugiert, gießt klar ab und wiederholt das Zentrifugieren, bis die ganze Menge im Röhrchen ist. Den Rückstand nach dem letzten Abschleudern spült man mit Wasser in das Becherglas zurück und behandelt in derselben Weise wie vorher noch einmal. Nach dem letzten Zentrifugieren und Abgießen bringt man wieder in das Becherglas, füllt $^3/_4$ voll mit Wasser und setzt etwas starke Kalilauge (1:1) zu. 1 Stde. erwärmt man auf dem Wasserbad. Dann wird wie oben zentrifugiert, abgegossen und nachgefüllt. Das Zentrifugieren wird wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist. Dann wird die Flüssigkeit abgegossen, das Röhrchen mit Rückstand gewogen, etwas Wasser ($^1/_6$ der Menge des Rückstandes) zugesetzt und die Masse gut durchgemischt. 8—10 *mg* werden auf den vorher im Wägegläschen gewogenen Objektträger gebracht. Nach Zusatz von 1 Tropfen Chloralhydrat (20%ig) werden bei 100facher Vergrößerung Fragmente der Sklereidenschicht gezählt und gemessen. Aus der Formel:

$$\blacksquare = \frac{b \,.\, d \,.\, m \,.\, n}{a \,.\, 1000\, c \,.\, 100},$$

in der a die angewendete Menge fettfreier Trockensubstanz, b das Gewicht des Zentrifugierrückstandes, c die dem Zentrifugenrückstand entnommene, zur Zählung eingewogene Menge und $\frac{d \,.\, m \,.\, n}{100}$ die Anzahl der in

[1]) Österr. Chem. Ztg. 40, 527 (1937).

einem Präparat enthaltenen Reinzellschichtfragmente, umgerechnet auf „Normalgröße" von 10 . 10 Teilstrichen, bedeuten, ergibt sich die Anzahl der in 1 *mg* fettfreier Trockensubstanz enthaltenen Reinzellschichtfragmente von „Normalgröße". Kakao mit 3% Schalen enthielt 6,4 Fragmente von Normalgröße (100 × 100 μ) in 1 *mg*. Bei 5% Schalen betrug der Wert 7,9—10, bei 10% 18,4—20, bei reinen Schalen 155,4—200.

Zur Bestimmung des Sorbits in Diabetikerschokolade empfehlen Ch. Valencien und J. Deshusses[1]) folgende Methode: 1—2 *g* Schokolade werden in einem Zentrifugierglas (Höhe 11 *cm*, Durchmesser 3,5 *cm*) mit 50 *ccm* Alkohol (95—98%ig) zerdrückt und unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad im Alkohol verteilt. Sobald der Alkohol die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, nimmt man vom Wasserbad herunter, spült den Glasstab mit Alkohol ab und trennt den Alkohol durch Zentrifugieren von dem Niederschlag ab, den Rückstand behandelt man nochmals mit Alkohol in derselben Weise. Die alkoholischen Auszüge werden auf dem Wasserbad eingedunstet. Ihr Rückstand wird mit heißem Wasser behandelt; dann filtriert man vom Fett ab, wobei mit Wasser gut nachgewaschen werden muß. Die wäßrigen Auszüge werden auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand wird mit 0,25 *ccm* Wasser, 0,8 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 0,6 bis 0,8 *ccm* Benzaldehyd versetzt. Die Mischung wird mittels eines Glasstabs gut verrührt und 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Der gebildete Dibenzalsorbit wird in Wasser aufgenommen. Die Mischung gibt man durch einen gewogenen Filtertiegel, wäscht mit Wasser, dann mit 20 *ccm* Alkohol (50%ig) und trocknet über Nacht im Vakuumexsiccator. Danach wäscht man ein zweites Mal mit 20 *ccm* 50%igem Alkohol, den man 2 Min. mit dem Rückstand in Berührung läßt. Das Auswaschen wird so lange wiederholt, bis der Tiegel nur mehr wenige Milligramm Abnahme zeigt. Man trocknet dann im Vakuum und wägt zurück. Der Sorbitgehalt ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4791.

Zur Bestimmung von Coffein in coffeinfreiem Kaffee empfiehlt M. D. Florentin[2]) folgende Methode: 20 *g* gemahlener Kaffee werden mit 900 *ccm* destilliertem Wasser 1 Stde. unter Ersatz des verdunsteten Wassers gekocht. Nach dem Erkalten auf 50—60° setzt man 75 *ccm* einer Aluminiumacetatlösung, 10 *ccm* 10%ige Kupfersulfatlösung, 2 *g* Natron vorsichtig zu. Man läßt nochmals 5 Min. aufkochen, ergänzt nach dem Abkühlen auf 1020 *g* und filtriert. 750 *g* Filtrat (= 15 *g* Kaffee) dampft man ohne zu kochen auf 100—125 *g* ein und setzt 10 *g* wasserfreies Aluminiumsulfat (alumine calcinée) zu. Man dampft dann weiter ein, setzt schließlich etwas Sand zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand gibt man in eine Patrone und extrahiert diese 8 Stdn. im Soxhletapparat mit Tetrachlorkohlenstoff. Aus dem Auszug destilliert man das Lösungsmittel ab und bestimmt im Rückstand den Stickstoff nach Kjeldahl.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 28, 179 (1937). — [2]) Ann. falsific. 30, 83 (1937).

Pannwitz[1]) weist auf die Möglichkeit einer Verwechslung von Stengelgehalt und Rippengehalt im Tee hin. Der mikroskopische Querschnitt gibt jedoch eindeutig Aufschluß. R. Strohecker.

Untersuchung verschiedener Lebensmittel. Mit dem Nachweis und der colorimetrischen Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern in Lebensmitteln hat sich Th. Sabalitschka[2]) befaßt. Es werden Verfahren beschrieben, bei denen die Ester der p-Oxybenzoesäure aus 5 *g* Substanz isoliert werden. Anschließend werden sie colorimetrisch bestimmt. Zum Nachweis dienen die Phenolreagenzien nach Millon, nach Denigès-Fellenberg-Krauze und nach Nickel, mit deren Hilfe man noch 0,001—0,025 *mg* p-Oxybenzoesäure bzw. Ester

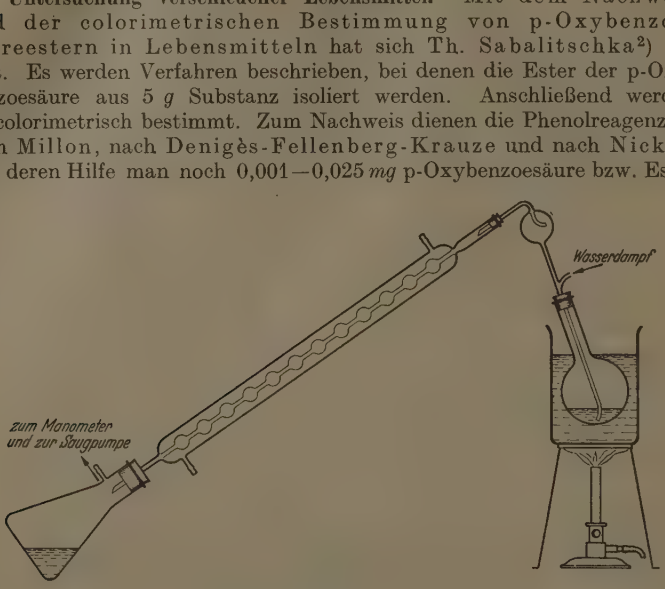


Abb. 18.

erkennen kann. Einzelheiten werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

Ira J. Duncan und R. B. Dustman[3]) bestimmen Cumarin in Vanilleextrakten durch Wasserdampfdestillation. Hierzu bringt man etwa 12,5 *ccm* Vanilleextrakt mit 0,2 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,5 g Kaliumsulfat in einen 1 *l* fassenden langhalsigen Pyrexkolben (siehe Abb. 18), der mit einem 63 *cm* langen, 12 Kugeln fassenden Allihnkühler verbunden wird. Der Kolben taucht in siedendes Wasser. Der Kühler mündet in eine 1 *l*-Saugflasche, die an eine Saugpumpe angeschlossen wird. In den Pyrexkolben leitet man Wasserdampf ein. Der Druck in dem Apparat wird durch ein Manometer kontrolliert. Man bringt auf einen Druck von 140 *mm*, wobei natürlich Überschäumen zu vermeiden ist. Die Destillation wird so lange fortgeführt, bis der Kolben trocken ist. Dann schaltet man ab, gibt nochmals 100 *ccm* Wasser in den Kolben und destilliert wiederum. Das Destillat wird dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (20 *ccm*) wird in

[1]) Pharm. Zentralhalle **79**, 104 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **2**, 111 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 416 (1937).

einen 50 *ccm*-Kolben pipettiert, mit 5 *ccm* 2%iger Sodalösung versetzt und 5—10 Min. im siedenden Wasserbad oder 15 Min. lang bei 80° erhitzt. Man kühlt dann auf Zimmertemperatur ab, fügt 5 *ccm* kalte diazotierte Lösung (siehe unten) zu und füllt zur Marke auf. Nach 15 Min. langem Stehen wird mit Standardlösungen aus Cumarin, die in derselben Weise bereitet sind, verglichen. Der maximale Fehler der Methode betrug 2,6%. — Bereitung der diazotierten Lösung: 3,5 *g* p-Nitroanilin werden in 45 *ccm* konz. Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 500 *ccm* aufgefüllt und filtriert (Lösung A). Weiterhin werden 5 *g* Natriumnitrit in 100 *ccm* Wasser gelöst (Lösung B). Beide Lösungen werden bei 0—3° aufbewahrt. Je 5 *ccm* Lösung A und B werden in einen kalten 100 *ccm*-Meßkolben gebracht und dort mindestens 5 Min. belassen. Zu dieser Mischung setzt man dann 10 *ccm* von Lösung B, schüttelt und bringt wieder für 5 Min. zurück in das schon vorher verwendete Kühlbad. Dann füllt man mit eiskaltem destillierten Wasser auf 100 *ccm* auf, schüttelt und läßt vor Gebrauch 15 Min. im Kältebad stehen. Die Lösung muß alle 24 Stdn. erneuert werden.

Nach A. Düring[1]) bietet die Behandlung mit Bleiessig keine sichere Gewähr für den Nachweis von Kirschsaft in Himbeersaft. Auch das Vermischen des Destillates mit Kupfersulfatlösung und Guajaktinktur ist zum Nachweis von Kirschsaft nicht immer geeignet, da die Reaktion nur eintritt, wenn Kirschkerne mitverwendet worden sind.

Mit der Identifizierung von Roquefortkäse haben sich Ira D. Garard, A. Minsky, H. Baker und Viola Pascale[2]) befaßt. Durch zahlreiche Untersuchungen fanden sie, daß Kuhmilch und Schafmilch sich durch die Farbe des Milchfettes und durch deren Polenskezahl unterscheiden. So war die Farbe des Fettes von Kuhmilchkäse tiefgelb, während diejenige von Schafmilchkäse stets blaßgrün war. Das Fett von Roquefortkäse zeigt eine Polenskezahl von 3,6—5,95, während Kuhmilchkäse die Grenze von 2,9 nicht überstieg und meist Werte von 1,8 zeigte. Die Polenskezahl ändert sich im übrigen nicht mit dem Alter des Käses. Auch die Fütterung der Milchtiere ist nicht für die Differenz zwischen Roquefortkäse und Kuhkäse verantwortlich zu machen. Polenskewerte im Käsefett von weniger als 3,0 deuten an, daß es sich nicht um Roquefortkäse handelt.

Mit der Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren befaßt sich eine Arbeit von J. Terrier[3]). Der Verfasser hat die Faktoren studiert, die bei dem Trockenprozeß und bei der Alterung von Teigwaren eine Rolle spielen. Die Versuche zeigen, daß der Ätherextrakt bzw. der Cholesteringehalt die größte Stabilität aufweist. Der Verfasser ist deshalb der Meinung, daß für die Bestimmung des Eigehaltes in erster Linie die Cholesterinbestimmung herangezogen werden soll. In einer zweiten Arbeit[4]) bemerkt der gleiche Verfasser zum selben Thema, daß die Cholesterinbestimmung im Ätherextrakt zu inkonstanten und zu

[1]) Pharm. Zentralhalle **79**, 103 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. **29**, 1167 (1937). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 184 (1937). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 15 (1938).

hohen Werten dadurch führen kann, daß gleichzeitig mit dem Digitonid Digitonin ausgefällt wird. Durch Behandlung des Digitonids mit siedendem Xylol wird der Fehler beseitigt. Xylol zerlegt das Digitonid und löst das Cholesterin. Der Digitonidniederschlag wird bei Ausführung der Bestimmung 15 Min. am Rückflußkühler mit 20 *ccm* Xylol in leichtem Sieden gehalten.

Zur Bestimmung von Luft und Kohlendioxyd in Bier beschreiben Ph. P. Gray und I. M. Stone[1]) eine besonders für Flaschenbier geeignete Methode, bei der 94% der Luft wiedergefunden werden konnten. Die mit guten Abbildungen versehene Arbeit wird zweckmäßig im Original nachgelesen.

Zur chemischen Bestimmung von Vitamin B 1 (Aneurin) empfiehlt H. Willstaedt[2]) ein Diazoverfahren, bei dem das Aneurin in einen ätherlöslichen Azofarbstoff übergeführt wird, der sich zur chromatographischen Analyse eignet. Als Diazoniumsalz verwendet der Verfasser 2,4-Dichlorbenzol-Diazoniumchlorid, das aus Aneurin einen gelbroten Farbstoff bildet, der aus der wäßrigen Lösung ausgeäthert werden kann. Filtriert man die ätherische Lösung durch eine Säule von Calciumhydroxyd, so wird der Farbstoff mit violettstichiger rosa Farbe festgehalten; er kann durch Alkohol wieder eluiert werden, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, diesen Farbstoff von anderen ätherlöslichen neutralen Azofarbstoffen zu trennen. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

O. Fuchs. R. Strohecker.

Fluorescenzreaktionen in der Textiluntersuchung. J. A. Radley[3]) berichtet über neue Fluorescenz-Nachweise mit Hilfe des ultravioletten Lichtes. Zur Auffindung von Aluminiumsalzen in leimenden und klebrigen Materialien sowie von Aluminiumseife auf Geweben dienen die lebhaft orangeroten Fluorescenzen mit wäßrig-alkoholischen Lösungen von Solochrome-Rot ERS und Solochrome-Violett RS. Hierzu gibt der Verfasser folgende Vorschrift: Etwa 2—3 *g* der Stoffprobe werden mit 2—3 *ccm* Wasser behandelt; die Mischung wird bei alkalischer Reaktion mit konz. Salzsäure neutralisiert oder eben angesäuert. Nach 5minutigem Erhitzen im siedenden Wasserbad wird sie abgekühlt und mit 1 *ccm* der 0,02%igen Lösung einer der obigen Solochrome-Farben versetzt. Nach erneutem Erhitzen des Gefäßes während 5 Min. am Wasserbad kühlt man die gesamte Flüssigkeit wiederum und gibt noch 10 *ccm* Alkohol hinzu. Man schüttelt die Lösung gut durch, filtriert sie und beobachtet das Filtrat unter der Ultraviolett-Lampe. Eine glänzend rötlich-orange Fluorescenz zeigt Aluminium an.

Nicht gestört wird dieser Nachweis durch Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Kalium- und Ammonium-Ionen. Zink, das nur eine mattrote

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 15 (1938). — [2]) Naturwissenschaften **25**, 682 (1937). — [3]) Analyst **63**, 266 (1938).

Fluorescenz ergibt, beeinträchtigt obige Reaktion nicht, selbst wenn es in großem Überschuß vorhanden ist.

Einen Fluorescenz-Nachweis zur Unterscheidung von Viscose und Bembergseide, wie auch von Celluloseacetat beschreibt J. A. Radley[1]). Zu diesem Zweck versetzt man eine Lösung von 0,2 *g* Acronol-Gelb TS (Acronol yellow TS) in 50 *ccm* Alkohol mit einer Auflösung von 0,5 *g* wasserfreier Soda in 50 *ccm* Wasser. Nachdem die Mischung zum Sieden erhitzt und wieder abgekühlt worden ist, taucht man das zu prüfende Gewebe einige Sekunden ein und prüft es nach dem Auswaschen mit Wasser im filtrierten, ultravioletten Licht. Hierbei zeigt Viscose eine mattblaue, Bembergseide eine glänzende, bläuliche Fluorescenz, während Celluloseacetat leuchtend violett-blau fluoresciert.

Der Verfasser beschreitet noch einen anderen Weg, um Viscose und Bembergseide gut zu unterscheiden. In diesem Falle färbt man die Stoffprobe 5 Min. bei 85° C mit einer 1%igen Lösung von Primuline AS in 5%iger Schwefelsäure; die beste Wirkung wird hierbei erzielt, wenn sich das Gewicht der Färbeflüssigkeit zum Gewicht der Stoffprobe wie 30:1 verhält. Nach Spülen in kaltem Wasser und anschließendem Trocknen beobachtet man die gefärbte Probe unter der Ultraviolett-Lampe. Liegt Viscose vor, so erscheint sie glänzend bläulich-weiß, während Bembergseide lebhaft kanariengelb fluoresciert. O. Fuchs.

Über die Bestimmung der Borsäure in Düngemitteln berichtet M. Manil[2]). In Gegenwart von wasserlöslicher Phosphorsäure wird die Borsäure wie folgt bestimmt: In einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben bringt man so viel Substanz, daß darin mindestens 0,15 *g* Borax bzw. 0,12 *g* Borsäure enthalten sind. Dann fügt man so viel Calciumcarbonat zu, daß das Phosphat in Dicalciumphosphat übergeführt wird. Ein Überschuß schadet nichts. Man verdünnt auf 150 *ccm* mit Wasser, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und so viel Natronlauge zu, daß die überstehende Flüssigkeit rot gefärbt ist. Dann kocht man 2 Stdn. Verschwindet die Rotfärbung, so setzt man nochmals Lauge zu bis zur abermaligen Rotfärbung. Nach dem Abkühlen füllt man in einen graduierten 500 *ccm*-Kolben und füllt auf. 100 oder 200 *ccm* des Filtrates werden dann zum Sieden gebracht, nachdem man leicht angesäuert hat. Nach dem Erkalten neutralisiert man gegen Methylorange und titriert dann die Borsäure in üblicher Weise in Gegenwart von Glycerin und von 1 *ccm* Phenolphthalein. R. Strohecker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie. Zweite Abteilung: Die Ergebnisse des wissenschaftlichen Schrifttums. Unter Mitarbeit von J. Boedler, Walter Fischer, R. Grützner,

[1]) a. a. O. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **19**, 260 (1937).

E. Keeser, H. Pflug, H. Straub, W. Ulrich. Dargestellt von J. Houben und E. Pfankuch. III. Band: Die heterocyclischen Verbindungen mit Ring-Sauerstoff- und einem oder zwei Ring-Stickstoff-Atomen. 1361 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1939. Preis geb. RM. 230.—.

In einem groß angelegten Handbuch, das Houben herausgibt, werden die Fortschritte der Heilstoffchemie dargestellt. An dieser Stelle[1]) sind die Bände 1—6 der 1. Abteilung besprochen worden. Diese stellt eine Sammlung praktischer Patentschriften dar und umfaßt den Zeitraum bis 1928 einschließlich. Die 2. Abteilung bilden 4 Bände, in denen die Ergebnisse des wissenschaftlichen Schrifttums dargestellt werden. Der vorliegende 3. Band ist den heterocyclischen Verbindungen mit Ring-Sauerstoff- und einem oder zwei Ring-Stickstoff-Atomen gewidmet. Wie aus dem kurzen Vorwort hervorgeht, hat Houben diesen Band im Juli 1933 druckfertig abgeliefert. Dabei war die Fachliteratur bis zum März 1932 berücksichtigt. Leider mußte, wie Houben schreibt, auf eine Berücksichtigung später erschienener Arbeiten auf Verlangen des Verlages verzichtet werden. Dieser 3. Band, der von J. Houben und E. Pfankuch unter Mitwirkung von J. Boedler, W. Fischer, R. Grützner, E. Keeser, H. Pflug, H. Staub und W. Ulrich bearbeitet ist, umfaßt allein einschließlich der so notwendigen Autoren- und Sachregister 1361 Seiten. Eine gewaltige Arbeit ist also geleistet worden. Die Angaben über die einzelnen organischen Verbindungen sind nach einem bestimmten Schema gegeben; dabei werden unter Angabe der Literatur Darstellung und Pharmakologie der betreffenden Verbindung je nach der Bedeutung eingehend geschildert. Man findet also z. B. über die Giftwirkung von Stoffen Angaben, die man sonst verstreut in der Literatur sich suchen muß, hier übersichtlich und bequem zusammengestellt. R. Fresenius.

Untersuchung pharmazeutischer Präparate. Eine neue Methode zum Nachweis und zur Identifizierung von Methylalkohol und Isopropylalkohol in pharmazeutischen Zubereitungen veröffentlicht Walter Meyer[2]). Zuerst gibt er eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zum Nachweis der beiden genannten Alkohole, wobei Meyer auch noch auf die von Hermann Matthes[3]) vorgeschlagene Verbesserung der Guajakolprobe zum Nachweis von Methylalkohol als Formaldehyd hinweist. Matthes verwendet dabei Kalium sulfo-guajacolic., von dem er 0,04 *g* in 10 *ccm* Schwefelsäure löst, um auf diese Weise eine Verwechslung mit Acetaldehyd zu vermeiden. Nach einem Hinweis auf die verschiedenen Nachteile der bis jetzt gebräuchlichen Farbreaktionen bringt Meyer eine entsprechende Änderung der von W. F. Whitmore und E. Lieber[4]) für technische Zwecke vorgeschlagenen Identifizierung der verschiedenen Alkohole als Xanthogenate und die Bestimmung des Jodverbrauchs oder der Schmelzpunkte der entstandenen Produkte. Der Jodverbrauch der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **69**, 460 (1926); **72**, 74 (1927); **73**, 417 (1928); **74**, 424 (1928); **80**, 89 (1930); **87**, 316 (1932). — [2]) Pharm. Zentralhalle **78**, 669 (1937). — [3]) Apoth. Ztg. **44**, 730 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 920 (1929). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 214 (1937).

Xanthogenate steht im Verhältnis zu ihrem Molekulargewicht. Zur Durchführung der Reaktion löst man in dem zu identifizierenden Alkohol oder in der entsprechenden Fraktion des Destillats reichlich Kaliumhydroxyd unter Erwärmung, kühlt dann ab, versetzt mit reinem Äther und gibt unter ständigem Rühren Schwefelkohlenstoff in kleinen Mengen hinzu. Das Verhältnis der einzelnen Substanzen zur Bildung der Xanthogenate wäre: 95%iger Alkohol 150 Teile, Kaliumhydroxyd (100%ig) 85 Teile und Schwefelkohlenstoff 155 Teile.

Den sofort ausfallenden Niederschlag nutscht man ab, wäscht ihn mit reinem Äther oder Benzin aus und krystallisiert ihn entweder aus wasser- und alkoholfreiem Aceton um oder man reinigt ihn durch Umfällung aus reinem Äther, worauf man ihn trocknet.

Zur Identifizierung dient dann die „Xanthogenatreagenszahl", die die Milligramme Jod für 1,0 *g* Xanthogenat angibt. Die praktischen Werte übersteigen dabei die theoretisch ermittelten um 0,5—1,0 *mg*. Diese Jodzahl der Xanthogenate bestimmt man in der Weise, daß man eine genau gewogene Menge des gereinigten und getrockneten Präparates, und zwar etwa 0,15—0,25 *g*, in 200 *ccm* Wasser löst und nach Zusatz von Stärkelösung mit einer 0,1 n-Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert. Der Jodverbrauch der verschiedenen Xanthogenate sowie die Schmelzpunkte der letzteren werden von Meyer in einer Tabelle angegeben; hier werden nur die für pharmazeutische Präparate wichtigen angeführt:

Xanthogenat von	Jodverbrauch in *mg*	Schmelzpunkt C
Methylalkohol . . .	869	zersetzt sich bei 195—215°
Äthylalkohol	793	215,3°
n-Propylalkohol . .	729	205,7°
Isopropylalkohol . .	729	zersetzt sich bei 236°
n-Amylalkohol . . .	628	225°
sek. Amylalkohol .	628	211,7°

Da die pharmazeutisch wichtigen Alkohole Methyl-, Isopropyl- und Äthylalkohol recht weit auseinanderliegende Jodzahlen ihrer Xanthogenate aufweisen, so dürfte diese Methode wohl dazu geeignet sein, die betreffenden Alkohole mit Sicherheit nachzuweisen. Es wäre daher wünschenswert, wenn diese Methode in der Praxis nachgeprüft würde, da man auf diese Weise zu einem Verfahren, ähnlich der Jodzahl der Öle, gelangen könnte.

Die Bestimmung des Süßwertes von Radix und Extractum liquiritiae führt L. Fuchs[1]) in der Weise aus, daß er den Geschmack von Auszügen der genannten Stoffe mit dem von Lösungen von Saccharin-Natrium vergleicht.

[1]) Scientia pharm. 8, 57 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 625 (1937).

Zur Wertbestimmung von Folia Sennae geben W. Straub und F. v. Bergmann[1]) eine Arbeitsmethode an. Zuerst stellt man sich ein 10%iges Infus her, von dem man 10 *ccm* mit soviel Salzsäure versetzt, daß die Mischung nach dem Auffüllen auf 50 *ccm* 1% Salzsäure enthält. Man läßt 3 Stdn. stehen und äthert dann aus, trennt die wäßrige Lösung ab, vertreibt aus dieser den Äther, setzt ihr Salzsäure bis zu einem Gehalt von 10% zu und kocht sie 2 Stdn. am Rückflußkühler. Den entstehenden Niederschlag löst man durch Zugabe starker Lauge, säuert schwach an und äthert aus. Die abgetrennte ätherische Lösung wäscht man zuerst mit Wasser und schüttelt sie dann mit 3%iger Natronlauge aus. Man neutralisiert die Lösung, setzt soviel einer Pufferlösung hinzu, daß ihr p_H-Wert 5,0 beträgt, und fügt auf 100 *ccm* Lösung 1,0 *g* Emulsin hinzu. Man läßt 24 Stdn. bei 40° stehen und äthert dann aus. Diese Behandlung der Lösung wiederholt man 2—3mal. Den Äther-Extrakt wäscht man mit schwach saurem Wasser und trocknet ihn dann über Natriumsulfat. Von all diesen Manipulationen ist die Reinigung des ätherischen Extraktes mit Natronlauge, das Ansäuern, Ausäthern, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung so lange zu wiederholen, bis der getrocknete Extrakt vollkommen rein ist. In ihm bestimmt man den Gehalt an Emodin colorimetrisch durch Vergleich mit Lösungen bekannten Gehalts von 0,2—0,6% Emodin. Der Gehalt der Folia Sennae an schwer spaltbarem Glucosid beträgt etwa 8 *mg/g*.

Die Methode zur Bestimmung von Morphin nach C. Mannich[2]) durch Fällung als 2,4-Dinitrophenyläther hat J. R. Nichols[3]) verbessert, da sie keine genauen quantitativen Werte gab. Zu 100 *ccm* einer Lösung, die nicht mehr als 0,1 *g* Morphinsalz in 30%igem Alkohol enthalten soll, setzt man 10 *ccm* starkes Ammoniak und 5 *ccm* einer 2%igen Lösung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol in 95%igem Alkohol hinzu. Man läßt die Fällung 18 Stdn. stehen, filtriert dann durch einen Gooch-Tiegel ab, wäscht den Niederschlag erst mit 30%igem Alkohol und dann mit wenig Äther aus, trocknet ihn bei 100° und bringt ihn zur Wägung. Das Gewicht des Niederschlages, multipliziert mit dem Faktor 0,632, ergibt dessen Gehalt an wasserfreiem Morphin. In Mischungen verschiedener Substanzen erhält man nur richtige Werte, wenn keine anderen Alkaloide zugegen sind, die Phenolgruppen enthalten, die mit Chlordinitrophenol Äther bilden. Die Methode ist daher bei Opiumlösungen nicht anwendbar. Die in der Arbeit angegebenen Beleganalysen zeigen gute Werte.

W. Dehio.

---

[1]) Schmiedebergs Archiv **183**, 697 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 106 (1937). — [2]) Arch. d. Pharm. **273**, 97 (1935). — [3]) Analyst **62**, 440 (1937).